

THE UNIVERSITY  
OF MICHIGAN

AUG 22 1961

Physics  
Library

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Oer  
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien,  
M. Planck, E. Grüneisen, F. Möglich

Der ganzen Reihe 463. Band

## Kuratorium:

W. GENTNER, W. GERLACH, F. HUND, B. KOCKEL,  
W. MEISSNER, W. PAUL, R. W. POHL, R. ROMPE,  
R. SEELIGER, W. WEIZEL

## Herausgegeben von

H. KOPFERMANN  
Heidelberg

G. RICHTER  
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionschluß am 14. Juni 1961

## Inhalt

H. Pfeifer, Leipzig: Der Translationsanteil der Protonenrelaxation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen .....	1
N. J. Ionesco-Pallas, Bucharest (Rumania): Theory of Isotope Shifts in Heavy Atoms .....	9
H. Aden, Leipzig: Zur Berechnung des Grundzustands des Lithiumatoms. $r_{ek}$ -Integrale .....	28
F. Wächter, Bukarest: Zum Mechanismus der kathodischen Teile einer Glüh-entladung. Mit 8 Abbildungen .....	31
H. Prinzler, Berlin-Adlershof: Elektronen- und Gastemperatur in der positiven Säule der stromstarken Glühmentladung bei Atmosphärendruck. Mit 15 Ab-bildungen .....	42
J. Pachner, Prag: Zur relativistischen Kosmologie. Mit 1 Abbildung .....	60
O. Tamaschke, Tübingen: Über die mathematischen Grundlagen der quanten-mechanischen Elektronentheorie in unendlichen Kristallgittern .....	76
T. Tietz, Łódź (Polen): Asymptotische Phasenverschiebungen und der differen-tielle Streuquerschnitt der Elektronen an Atomen mit Latterschem Potential .....	99
E. Donth, Dresden: Temperaturverhältnisse von siedenden Flüssigkeiten in Dewar-gefäßen. Mit 4 Abbildungen .....	104
T. I. Kakushadze, Tbilisi (Georgia, USSR): Group Transitions in Solid Lumino-phores. With 2 Figures .....	111
A. Kawski, Gdańsk (Polen): Zwischenmolekulare Energiewanderung und Konzen-trationsdepolarisation der Fluoreszenz. Mit 2 Abbildungen .....	116
S. P. Khare and Y. P. Varshni, Allahabad (India): Berichtigung zur Arbeit: „Modi-fied Flammersfeld Range Energy Relation for Electrons“ .....	120

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Einsendung der Manuskripte erbeten an:

Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7,

Prof. Dr. G. Richter, Zeuthen-Miersdorf, Platanenallee 6.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrek-turen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die *Zeichnungen* sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Ver-zeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittel-bar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band DM 34.— zuzüglich Postgebühren (U. S. \$ 8.57 einschließlich Porto).

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausge-sprochen werden kann.

# ANNALEN DER PHYSIK

7. FOLGE \* BAND 8, HEFT 1-2 \* 1961

## *Der Translationsanteil der Protonenrelaxation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen*

Von H. Pfeifer

### Inhaltsübersicht

Es werden die Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Protonenrelaxation in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen unter Berücksichtigung der primären Hydratation dargestellt. Ausgehend von den Diffusionsgleichungen für die Translation und Rotation wird durch Erweiterung der Torreyschen Behandlung<sup>1)</sup> gezeigt, daß die allgemein verwendeten Gleichungen für die Protonenrelaxationszeiten in wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen nur unter bestimmten Voraussetzungen bezüglich der Struktur des hydratisierten Ions gültig sind.

Die Wassermoleküle in einer wäßrigen Lösung paramagnetischer Ionen besitzen mindestens zwei verschiedene molekulare Umgebungen, die sich dadurch unterscheiden, ob ein Wassermolekül zu der dem Ion unmittelbar benachbarten ersten Schicht der Hydrathülle (im folgenden kurz als Hydrathülle bezeichnet) gehört, oder nicht. Für die Relaxation der Protonen des Wassers in der Hydrathülle sind die folgenden Wechselwirkungen maßgebend:

1. Proton der Hydrathülle mit dem zugehörigen Ion, und zwar

a) infolge der magnetischen Dipolwechselwirkung, wobei die Zeitabhängigkeit durch die rotatorische Diffusion (statistische Rotation) des hydratisierten Ions und die paramagnetische Relaxationszeit  $\tau$ , dieses Ions gegeben wird (zugehörige Relaxationszeit  $T_{HIR}$ ) und

b) infolge der skalaren Wechselwirkung mit einer durch die begrenzte Verweilzeit  $\tau_h$  des Protons in der Hydrathülle und die paramagnetische Relaxationszeit  $\tau$ , des Ions gegebenen Zeitabhängigkeit (zugehörige Relaxationszeit  $T_{HIS}$ ),

2. Proton der Hydrathülle mit freiem Wasser infolge der magnetischen Dipolwechselwirkung, wobei die Zeitabhängigkeit durch die translatorische Diffusion bestimmt wird (zugehörige Relaxationszeit  $T_{HWT}$ ) und

3. Proton der Hydrathülle mit anderen Ionen infolge der magnetischen Dipolwechselwirkung, wobei die translatorische Diffusion und die paramagnetische Relaxationszeit  $\tau$ , der Ionen die Zeitabhängigkeit bedingen (zugehörige Relaxationszeit  $T_{HIT}$ ).

Zur Relaxation der Protonen des freien Wassers tragen die folgenden magnetischen Dipolwechselwirkungen bei:

<sup>1)</sup> H. C. Torrey, *Physic. Rev.* **92**, 962–969 (1953).

1. Proton eines freien Wassermoleküls mit dem anderen Proton dieses Moleküls, wobei die Zeitabhängigkeit durch die rotatorische Diffusion (statistische Rotation) des Wassermoleküls gegeben wird (zugehörige Relaxationszeit  $T_{WWR}$ ),

2. Proton eines freien Wassermoleküls mit freiem Wasser, wobei die translatorische Diffusion die Zeitabhängigkeit bestimmt (zugehörige Relaxationszeit  $T_{WWT}$ ) und

3. Proton eines freien Wassermoleküls mit den Ionen, wobei die translatorische Diffusion und die paramagnetische Relaxationszeit  $\tau_s$  der Ionen die Zeitabhängigkeit bedingen (zugehörige Relaxationszeit  $T_{WIT}$ ).

Dabei sind die Anionen vernachlässigt, da ihr magnetisches Moment Null oder wie das von Wasser etwa  $10^{\circ}_{00}$  des der paramagnetischen Ionen ist.

Es gilt also

$$\frac{1}{T_H} = \frac{1}{T_{HIR}} + \frac{1}{T_{HIS}} + \frac{1}{T_{HWT}} + \frac{1}{T_{HIT}} \quad (1)$$

und

$$\frac{1}{T_W} = \frac{1}{T_{WWR}} + \frac{1}{T_{WWT}} + \frac{1}{T_{WIT}}, \quad (2)$$

wobei  $T_H$  bzw.  $T_W$  die Relaxationszeit für die Protonen der Hydrathülle bzw. des freien Wassers darstellt. Durch Anwendung der Chapman-Kolmogoroff-Gleichungen (vgl. <sup>2)</sup>) kann man zeigen, daß sich für

$$\tau_h \ll T_H \quad (3)$$

die beiden Relaxationszeiten zu einer mittleren Relaxationszeit  $T$  gemäß

$$\frac{1}{T} = \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{T_H} + \left(1 - \frac{m N_I}{N}\right) \frac{1}{T_W} \quad (4)$$

zusammensetzen, wobei  $m$  die Zahl der Wassermoleküle in einer Hydrathülle,  $N$  die Zahl der Wassermoleküle im  $\text{cm}^3$  und  $N_I$  die Zahl der paramagnetischen Ionen im  $\text{cm}^3$  bedeutet.

Diese Betrachtungen gelten natürlich gleichermaßen für die longitudinale ( $T_1$ ) und die transversale ( $T_2$ ) Relaxationszeit. Die Gleichungen für  $T_{HIR}$  und  $T_{WWR}$  finden sich bei I. Solomon<sup>3)</sup>, für  $T_{HIS}$  bei I. Solomon und N. Bloembergen<sup>4)</sup> und für  $T_{HWT}$  und  $T_{WWT}$  lassen sie sich leicht aus den Resultaten von Torrey<sup>1)</sup> ableiten (vgl. auch <sup>5)</sup>). Die Berechnung der Relaxation infolge der Diffusionsbewegung gegen ein Teilchen mit einer endlichen paramagnetischen Relaxationszeit wurde jedoch noch nicht durchgeführt und soll im folgenden durch eine Erweiterung der Torreyschen Behandlung dargestellt werden.

Für die longitudinale ( $T_1$ ) bzw. transversale ( $T_2$ ) Relaxationszeit infolge der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen dem betrachteten Proton und einem paramagnetischen Ion erhält man<sup>3)</sup>:

$$\frac{1}{T_1} = W_0(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) + 2 W_1(\gamma H_0) + W_2(\gamma H_0 + \gamma_s H_0) \quad (5)$$

$$\frac{1}{T_2} = U_0 + 2 U_1 + U_2 \quad (6)$$

<sup>2)</sup> J. R. Zimmerman u. W. E. Brittin: J. phys. Chem. **61**, 1328–1333 (1957).

<sup>3)</sup> I. Solomon, Physic. Rev. **99**, 559–565 (1955).

<sup>4)</sup> I. Solomon u. N. Bloembergen, J. chem. Physics **25**, 261–266 (1956).

<sup>5)</sup> H. Pfeifer, Relaxationszeiten und Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser und einigen wäßrigen Lösungen paramagnetischer Ionen. Tagung Hochfrequenzspektroskopie, Leipzig 1960 (im Druck).



mit

$$U_0 = U_2 = W_0(0) + \frac{1}{8} W_0(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) + \frac{1}{2} W_1(\gamma H_0) + \frac{1}{2} W_1(\gamma_s H_0) + \frac{1}{8} W_2(\gamma_s H_0 + \gamma H_0) \quad (7)$$

$$U_1 = \frac{1}{8} W_0(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) + \frac{1}{2} W_1(\gamma_s H_0) + \frac{1}{8} W_2(\gamma_s H_0 + \gamma H_0)$$

und

$$W_l(\omega) = \frac{1}{\hbar^2 l} \left| \int_0^t F_l(t') \exp(-j \omega t') dt' \right|^2. \quad (8)$$

Dieses Integral kann leicht unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die obere Integrationsgrenze nach unendlich geht, in die folgende Form gebracht werden<sup>6)</sup>:

$$W_l(\omega) = \frac{2}{\hbar^2} \int_0^\infty \left( \frac{1}{t} \int_0^t F_l(t') F_l^*(t' + s) dt' \right) \cos \omega s ds. \quad (9)$$

Die Größen  $F_l$  sind dabei definiert durch <sup>2)</sup>

$$\begin{aligned} F_0(t') &= \frac{1}{4} \frac{\hbar^2 \gamma \gamma_s}{r_{jk}^3(t')} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}(t')) \\ F_1(t') &= -\frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \gamma \gamma_s}{r_{jk}^3(t')} \sin \theta_{jk}(t') \cos \theta_{jk}(t') \exp(j \varphi_{jk}(t')) \\ F_2(t') &= -\frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \gamma \gamma_s}{r_{jk}^3(t')} \sin^2 \theta_{jk}(t') \exp(2j \varphi_{jk}(t')), \end{aligned} \quad (10)$$

wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis des Protons,  $\gamma_s$  das gyromagnetische Verhältnis des paramagnetischen Ions (Spin 1/2 vorausgesetzt),  $H_0$  das konstante von außen angelegte Magnetfeld und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch  $2\pi$  bedeutet.  $r_{jk}$ ,  $\theta_{jk}$  und  $\varphi_{jk}$  sind die Polarkoordinaten (z-Achse in Richtung von  $H_0$ ) des Ions vom Proton aus gerechnet.

Summieren wir über alle paramagnetischen Ionen und erweitern außerdem auf den Fall, daß die Ionen die Spinquantenzahl  $S$  besitzen, so folgt: (Für Ionen, die sich nicht im  $S$ -Zustand befinden, ist  $\gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1)$  durch  $\mu_{\text{eff}}^2$ , d. h. das Quadrat ihres effektiven magnetischen Momentes, zu ersetzen.)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1)}{12} \{ I_0(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) + 18 I_1(\gamma H_0) + 9 I_2(\gamma H_0 + \gamma_s H_0) \} \quad (11)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \left\{ \frac{1}{6} I_0(0) + \frac{1}{24} I_0(\gamma H_0 - \gamma_s H_0) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} I_1(\gamma H_0) + \frac{3}{2} I_1(\gamma_s H_0) + \frac{3}{8} I_2(\gamma_s H_0 + \gamma H_0) \right\}, \end{aligned} \quad (12)$$

wobei die Spektraldichtefunktionen  $I_l$  durch die Beziehung

$$I_l(\omega) = \sum_k 2 \int_0^\infty \overline{G_l(t') G_l^*(t' + s)} \cos \omega s ds \quad (13)$$

<sup>6)</sup> Vgl. z. B.: H. Pfeifer, Elektronisches Rauschen, Teil I, Leipzig 1959.

mit

$$\begin{aligned} G_0(t') &= r_{jk}^{-3}(t') (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}(t')) \\ G_1(t') &= r_{jk}^{-3}(t') \sin \theta_{jk}(t') \cos \theta_{jk}(t') \exp(j \varphi_{jk}(t')) \\ G_2(t') &= r_{jk}^{-3}(t') \sin^2 \theta_{jk}(t') \exp(2j \varphi_{jk}(t')) \end{aligned} \quad (14)$$

gegeben werden. Zur Berechnung dieser Spektraldichtefunktionen gehen wir zunächst von den Autokorrelationsfunktionen

$$k_i = \sum_k \overline{G_i(t') G_i^*(t' + s)} \quad (15)$$

aus, für die wir auch

$$k_i = N_I \int \int_V P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s) G_i(\mathbf{r}_0) G_i^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r} \quad (16)$$

schreiben können, wobei  $N_I$  die Zahl der Ionen im  $\text{cm}^3$  und  $V$  das Proben-  
volumen bedeutet.  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s) d\mathbf{r}$  bezeichnet die Wahrscheinlichkeit dafür,  
daß das Ion, wenn es sich z. Z.  $t = t'$  bezüglich des betrachteten Protons an  
der Stelle  $\mathbf{r}_0$  befand, z. Z.  $t = t' + s$  im Volumenelement  $d\mathbf{r}$  an der Stelle  $\mathbf{r}$   
bezüglich der neuen Lage des Protons (z. Z.  $t = t' + s$ ) ist. Für diese Wahr-  
scheinlichkeit erhält man auf Grund von statistischen Überlegungen<sup>1)</sup>)

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, s) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int \exp\left\{-j \vec{\varrho} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - s \left(\frac{1 - A(\vec{\varrho})}{\tau} + \frac{1 - A_I(\vec{\varrho})}{\tau_I}\right)\right\} d\vec{\varrho}, \quad (17)$$

wobei das Integral über den gesamten  $\vec{\varrho}$ -Bereich zu erstrecken ist. Die in der  
letzten Klammer im Exponenten des Integranden auftretenden Größen hängen  
mit dem Bewegungsmechanismus zusammen, und zwar ergibt sich für den hier  
zu diskutierenden Fall, daß die Bewegung sowohl des Protons als auch des  
Ions der Diffusionsgleichung genügt. (Dabei bleibt offen, ob es sich um eine  
Diffusion des Protons bzw. des Ions allein oder gemeinsam mit den Wasser-  
molekülen der nächsten Umgebung [Hydrathülle] handelt.)

$$\frac{1 - A(\vec{\varrho})}{\tau} + \frac{1 - A_I(\vec{\varrho})}{\tau_I} = (D + D_I) \varrho^2, \quad (18)$$

wobei  $D$  bzw.  $D_I$  den Diffusionskoeffizienten für das Proton bzw. das Ion  
darstellt. Durch Einsetzen von Gl. (18) in Gl. (17) und Ausführung der Inte-  
gration erhält man nämlich sofort die bekannte Lösung der Diffusionsgleichung.

Für  $k_1$  folgt also

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{N_I}{(2\pi)^3} \int \frac{\sin \theta_0 \cos \theta_0 \sin \theta \cos \theta}{r_0^2 r^2} \exp\{j(\varphi_0 - \varphi) - j \varrho r \cos \Phi \\ &\quad - j \varrho r_0 \cos \Phi_0 - s(D + D_I) \varrho^2\} r_0^2 dr_0 \sin \theta_0 d\theta_0 d\varphi_0 \cdot \\ &\quad \cdot r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \cdot \varrho^2 d\varrho \sin \theta' d\theta' d\varphi', \end{aligned} \quad (19)$$

oder, wenn man die Größen  $\exp(j \varrho r \cos \Phi)$  nach den Legendreschen Funk-  
tionen  $P_n(\cos \Phi)$  entwickelt<sup>2)</sup>), und beachtet

$$\begin{aligned} P_n(\cos \Phi) &= P_n(\cos \theta) P_n(\cos \theta') \\ &+ 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos \theta) P_n^m(\cos \theta') \cos m(\varphi - \varphi'), \end{aligned} \quad (20)$$

<sup>2)</sup> S. Chandrasekhar, Rev. mod. Physics 15, 1-89 (1943), oder in N. Wax, Selected papers on noise and stochastic processes, New York 1954.

<sup>1)</sup> A. Sommerfeld, Partielle Differentialgleichungen der Physik, Leipzig 1949.

wobei  $\theta, \varphi$  und  $\theta', \varphi'$  die polaren bzw. azimutalen Winkelkoordinaten der beiden Richtungen darstellen, die miteinander den Winkel  $\Phi$  bilden, so ergibt sich nach einigen Umrechnungen

$$k_1 = \frac{8\pi}{15} \frac{N_I}{a^3} \int_0^\infty I_{3/2}(a \varrho) \exp(-s(D + D_I)\varrho^2) \frac{d\varrho}{\varrho}. \quad (21)$$

$a$  ist dabei der mittlere minimal mögliche Abstand zwischen dem betrachteten Proton und einem Ion. Für die beiden anderen Autokorrelationsfunktionen erhält man auf ähnliche Weise

$$\begin{aligned} k_2 &= 4 k_1 \\ k_0 &= 6 k_1. \end{aligned} \quad (22)$$

Bis jetzt haben wir bei der Berechnung der Autokorrelationsfunktionen nur die Zeitabhängigkeit infolge der translatorischen Diffusion berücksichtigt. Das von den Ionen am Ort des betrachteten Protons erzeugte Magnetfeld ändert sich aber nicht nur infolge der gegenseitigen Bewegungen (Diffusion), sondern auch infolge der endlichen paramagnetischen Relaxationszeit  $\tau_s$  des Ions. Das heißt, wir haben Gl. (21) um den Faktor  $\exp(-s/\tau_s)$  zu erweitern, so daß sich für die Spektraldichtefunktionen unter Berücksichtigung der Diffusion und der paramagnetischen Relaxationszeit ergibt

$$\begin{aligned} I_1(\omega) &= \frac{16\pi N_I}{15 a^3} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{\varrho} I_{3/2}(a \varrho) \exp\left(-s(D + D_I)\varrho^2 - \frac{s}{\tau_s}\right) \cos \omega s \, ds \, d\varrho \\ &= \frac{16\pi \tau_s N_I}{15 a^3} \int_0^\infty I_{3/2}(a \varrho) \frac{1 + (D + D_I)\varrho^2 \tau_s}{(1 + (D + D_I)\varrho^2 \tau_s)^2 + (\omega \tau_s)^2} \frac{d\varrho}{\varrho} \end{aligned} \quad (23)$$

und

$$\begin{aligned} I_2(\omega) &= 4 I_1(\omega) \\ I_0(\omega) &= 6 I_1(\omega). \end{aligned} \quad (24)$$

Das Integral (23) läßt sich leicht umformen in

$$I_1(\omega) = \frac{16\pi N_I}{15 a^3 (D + D_I)} \Re e \left\{ \int_0^\infty I_{3/2}(a \varrho) \frac{1}{\frac{1 + j\omega \tau_s}{(D + D_I)\tau_s} + \varrho^2} \frac{d\varrho}{\varrho} \right\} \quad (25)$$

oder

$$I_1(\omega) = \frac{16\pi N_I \tau_s}{15 a^3} \Re e \quad (26)$$

$$\cdot \left\{ (1 + j\omega \tau_s)^{-1} \left[ \frac{1}{3} - \frac{j\pi}{2} I_{3/2}\left(a \sqrt{-\frac{1 + j\omega \tau_s}{(D + D_I)\tau_s}}\right) H_{3/2}^{(1)}\left(a \sqrt{-\frac{1 + j\omega \tau_s}{(D + D_I)\tau_s}}\right) \right] \right\},$$

wobei die Beziehungen<sup>9)</sup>

$$\int_0^\infty I_{3/2}(a \varrho) \frac{d\varrho}{\varrho} = \frac{1}{3} \quad (27)$$

und<sup>10)</sup>

$$\int_0^\infty I_{3/2}(a \varrho) \frac{\varrho \, d\varrho}{\varrho^2 - \beta^2} = \frac{j\pi}{2} I_{3/2}(a \beta) H_{3/2}^{(1)}(a \beta) \quad (28)$$

<sup>9)</sup> W. Gröbner u. N. Hofreiter, Integraltafel, II. Teil, Wien 1950.

<sup>10)</sup> G. N. Watson, Treatise on the Theory of Bessel Functions, Cambridge 1922, S. 429 (Gl. (4)).

verwendet wurden.  $I_{3/2}$  bzw.  $H_{3/2}^{(1)}$  bedeutet dabei die Bessel- bzw. Hankel-funktion 3/2ter Ordnung. Beachten wir noch (vgl. z. B.<sup>9)</sup>)

$$I_{3/2}(z) H_{3/2}^{(1)}(z) = \frac{1}{\pi z} \left[ 1 + \frac{1}{z^2} + \left( 1 + \frac{j}{z} \right)^2 \exp(2jz) \right] \quad (29)$$

und setzen

$$\sqrt{-a^2 \frac{1+j\omega\tau_s}{(D+D_I)\tau_s}} = u + jv, \quad (30)$$

also

$$\frac{u}{(v)} = \left[ \frac{3\tau_d}{2\tau_s} (\sqrt{1 + \omega^2\tau_s^2} (\mp 1)) \right]^{1/2} \quad (31)$$

mit

$$\tau_d = \frac{a^2}{3(D+D_I)}, \quad (32)$$

so folgt

$$\begin{aligned} I_1(\omega) = & \frac{8\pi N_I \tau_s^2}{45 a^3 \tau_d (1 + \omega^2 \tau_s^2)} \left\{ \frac{2}{3} (v^2 - u^2) + \frac{3u^2 v - v^3}{u^2 + v^2} + \frac{5u^4 v - 10u^2 v^3 + v^5}{(u^2 + v^2)^3} \right. \\ & + \exp(-2v) \left[ \frac{(-u^3 + 3uv^2) \sin 2u + (3u^2 v - v^3) \cos 2u}{u^2 + v^2} \right. \\ & + 2 \frac{(4uv^3 - 4u^3 v) \sin 2u - (u^4 - 6u^2 v^2 + v^4) \cos 2u}{(u^2 + v^2)^2} \\ & \left. \left. + \frac{(u^5 - 10u^3 v^2 + 5uv^4) \sin 2u - (5u^4 v - 10u^2 v^3 + v^5) \cos 2u}{(u^2 + v^2)^3} \right] \right\}. \quad (33) \end{aligned}$$

Für den Fall  $\omega\tau_s \gg 1$  ergibt sich

$$u = v = \frac{1}{2} \sqrt{6\omega\tau_d} = \frac{x}{2} \quad (34)$$

und damit aus Gl. (33)

$$I_1(\omega) = \frac{8\pi N_I}{45 a^3 \omega^2 \tau_d} \cdot \left\{ \frac{x}{2} - \frac{1}{x} + \exp(-x) \left[ \left( \frac{x}{2} - \frac{1}{x} \right) \sin x + \left( \frac{x}{2} + 2 + \frac{1}{x} \right) \cos x \right] \right\} \quad (35)$$

und insbesondere für  $\omega\tau_d \ll 1$

$$I_1(\omega) \approx \frac{32\pi N_I \tau_d}{75 a^3} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{25}{24} \omega \tau_d} \right\}. \quad (36)$$

Für den Fall  $\omega\tau_s \ll 1$  dagegen wird

$$\begin{aligned} u &= 0 \\ v &= \sqrt{\frac{3\tau_d}{\tau_s}} \end{aligned} \quad (37)$$

und damit aus Gl. (33)

$$I_1(\omega) = \frac{16\pi N_I \tau_s}{45 a^3} \left\{ 1 + \frac{3}{2\tau_s^2} [1 - v^2 - (1+v)^2 \exp(-2v)] \right\} \quad (38)$$

und insbesondere für  $\tau_d \ll \tau_s$

$$I_1(\omega) \approx \frac{32\pi N_I \tau_d}{75 a^3} \left( 1 - \frac{5}{6} \sqrt{\frac{3\tau_d}{\tau_s}} \right). \quad (39)$$

Die mit der Gl. (33) (bzw. den angegebenen Näherungen) und den Gln. (24) sowie Gl. (11) bzw. (12) berechneten Relaxationszeiten stellen dann, je nach-

dem, welche Werte für  $a$ ,  $D$  und  $D_I$  eingesetzt werden, den Anteil  $T_{HIT}$  in Gl. (1) oder  $T_{WIT}$  in Gl. (2) dar.

Um den Beitrag dieser Anteile an der Gesamtrelaxationszeit abzuschätzen, vergleichen wir sie mit dem Rotationsanteil der Proton-Ion-Dipolwechselwirkung  $T_{HIR}$ . Die Spektraldichtefunktionen für  $T_{HIR}$  (vgl. <sup>11)</sup>) lassen sich aus Gl. (13) und Gl. (14) bestimmen, wobei die Summation über  $k$  entfällt und  $r_{jk}$  gleich dem Abstand  $r_p$  des Protons vom Ionenmittelpunkt wird. Berücksichtigt man außerdem noch analog zur obigen Behandlung die paramagnetische Relaxationszeit  $\tau_s$  des Ions, so ergibt sich

$$\begin{aligned} I_{1r}(\omega) &= \frac{4}{15 r_p^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \\ I_{2r}(\omega) &= 4 I_{1r}(\omega) \\ I_{0r}(\omega) &= 6 I_{1r}(\omega) \end{aligned} \quad (40)$$

mit

$$\tau_c = \frac{\tau_r \tau_s}{\tau_r + \tau_s} \quad (41)$$

und

$$\tau_r = \frac{r_H^2}{6 D_r} \quad (42)$$

Hierbei bezeichnet  $D_r$  den Diffusionskoeffizienten für die Rotation des hydratisierten Ions und  $r_H$  den zugehörigen Radius. Gemäß Gl. (4) und den Gln. (1) und (2) ist also die Größe  $\frac{m N_I}{N} \frac{1}{T_{HIR}}$  mit  $\frac{1}{T_{WIT}}$  zu vergleichen, da wir  $m N_I \ll N$  voraussetzen können. Der Quotient  $N I_1(\omega)/m N_I I_{1r}(\omega)$  gibt also ein relatives Maß für den Beitrag des Translationsanteils an der Gesamtrelaxationszeit. Dieser Quotient ist aber (mit  $\tau_r \approx \tau_d$ ) von der Größenordnung

$$Q = \frac{5 N r_p^6}{m a^3} \quad (43)$$

und hängt somit stark von  $r_p$  und  $a$  ab. Das heißt, je nachdem welche Werte für  $r_p$ ,  $m$  und  $a$  einzusetzen sind, wird der Translationsanteil der Relaxationszeiten gegenüber dem Rotationsanteil vernachlässigbar sein oder nicht. Als Beispiel nehmen wir  $m = 6$ ,  $a = 2 r_p$  und  $r_p = 2,5 \cdot 10^{-8}$  cm an, womit sich  $Q \approx 5,4 \cdot 10^{-3}$  ergibt und somit aus Gl. (4) unter Berücksichtigung der Gln. (1) und (2) näherungsweise (mit  $m N_I \ll N$ ) folgt

$$\frac{1}{T} = \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{T_{HIR}} + \frac{m N_I}{N} \cdot \frac{1}{T_{HIS}} + \frac{1}{T_0} \quad (44)$$

Dabei stellt  $T_0$  die Relaxationszeit infolge der Wechselwirkung der Protonen untereinander dar und ist also ungefähr gleich der Relaxationszeit von reinem Wasser. Die Gl. (44) wird in der Literatur allgemein verwendet. Ihre Gültigkeit erfordert jedoch die Voraussetzung  $Q \ll 1$ , die in jedem Fall vor Anwendung dieser Gleichung nachgeprüft werden muß.

Zeigt das betreffende paramagnetische Ion im Gegensatz zu dem bisher zugrunde gelegten Modell keine oder sogar negative Hydratation, was bei den mehrwertigen Ionen mit Radien  $\lesssim 10^{-8}$  cm im allgemeinen nur dann der Fall sein wird, wenn es in einen Komplex eingebaut ist (vgl. <sup>12)</sup>), so braucht

<sup>11)</sup> N. Bloembergen, Dissertation, Leiden 1948.

<sup>12)</sup> O. J. Samoilow, Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation der Ionen (Übersetzung a. d. Russ. im Druck, Leipzig 1960).

eine Aufteilung von  $T$  in die Anteile  $T_H$  und  $T_W$  nicht vorgenommen zu werden. Da außerdem der Beitrag  $T_{HIR}$  verschwindet, erhält man an Stelle von Gl. (44)

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{IT}} + \frac{m N_I}{N} \frac{1}{T_{HIS}} + \frac{1}{T_0}, \quad (45)$$

wobei  $T_{IT}$  die Relaxationszeit infolge der magnetischen Dipolwechselwirkung zwischen den Ionen und den Protonen darstellt. Diese Relaxationszeit berechnet sich nach Gl. (11) bzw. Gl. (12) mit den durch Gl. (33) und die Gln. (24) gegebenen Spektraldichtefunktionen. Als Beispiel für eine Anwendung der Gl. (45) verweisen wir auf eine Arbeit von A. J. Rivkind<sup>13)</sup>, in der für die Komplexe  $[\text{FeF}_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  und  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3]^{3-}$  eine Proportionalität zwischen  $T_1^{-1} - T_{10}^{-1}$  und  $a^{-3}$  gefunden wurde. Da die skalare Wechselwirkung, d. h. der zweite Term in Gl. (45) in diesem Falle vernachlässigt werden kann, ist die Größe  $T_1^{-1} - T_{10}^{-1}$  gleich  $T_{1I}^{-1} T$ , und die erwähnte Proportionalität folgt, wenn man voraussetzt, daß  $\tau_s$  konstant und klein gegen  $\tau_d$  ist. Ein Vergleich mit dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion selbst, wie er von Rivkind durchgeführt wurde, ist dagegen nach den hier dargelegten Vorstellungen nicht sinnvoll, da dieses Ion sicher hydratisiert ist. Außerdem unterscheiden sich die Werte von  $\tau_s$  für das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion in der Hydrathülle und im  $[\text{FeF}_3]$ -Komplex um den Faktor 3,5 (vgl. <sup>14)</sup>).

<sup>13)</sup> A. J. Rivkind, Berichte d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR **102**, 1107–1110 (1955).

<sup>14)</sup> B. McGarvey, J. Physic. Chem. **61**, 1232–1237 (1957).

Leipzig, Physikalisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1960.

## Theory of Isotope Shifts in Heavy Atoms

By N. J. Ionesco-Pallas

### Abstract

A general theory is given for the isotope shift of energy levels in heavy atoms. The methods used here are based neither on the simple perturbation theory nor on the solution of the Darwin-Gordon differential equations for the region inside the nucleus. It is sufficient to solve an integral equation from which result both the distortion effect of the wave function due to the spatial extension of the nucleus, and the specific nuclear effects of surface and deformation.

The screening effects of the electrons in the closed shells, the effect of nuclear compressibility as well as other effects are also analyzed.

The article probably exhausts the main causes which account for the global effect of isotope shift. The values obtained theoretically for the isotopic constants of the nuclei, fairly well agree with the experimental ones.

### Introduction

The isotope shift of the energy levels of heavy atoms has been attributed by Breit<sup>1)</sup> to the distribution of the nuclear charge in a small spherical volume of radius  $R$ . The variation of this radius by passing from one isotope to another produces the respective shift. The theoretical estimations for the supposed spherical nuclei give almost two times the experimental values when the simple perturbation theory is used with relativistic wave functions and the law  $R = r_0 A^{1/3}$ .

The first attempt to attenuate this difference was that of Crawford and Schawlow<sup>2)</sup> which indicates the distortion effect on the electronic wave functions, brought about by the finite space extension of the nucleus and the screening effect of the electrons in the closed atomic shells during the transition of the valence electron. A more correct estimation of these effects, made later by Humbach<sup>3)</sup>, shows that they are insufficient for reaching the agreement desired. In the meantime, Kopfermann<sup>4)</sup> showed that the excessively great isotope shifts noticed in the region of the rare earths are for the most part caused by the deviation of the nuclei from the spherical shape. After subtracting the contribution of nuclear deformation in the case of these elements, the experimental results are about half the theoretical ones.

<sup>1)</sup> J. E. Rosenthal and G. Breit, *Physic. Rev.* **41**, 459 (1932).

<sup>2)</sup> M. F. Crawford and A. L. Schawlow, *Physic. Rev.* **76**, 1310 (1949).

<sup>3)</sup> W. Humbach, *Z. Physik* **133**, 589 (1952).

<sup>4)</sup> P. Brix and H. Kopfermann, *Z. Physik* **126**, 344 (1949).



The systematic difference — for all nuclei — could therefore be caused by certain nuclear effects not yet considered.

Finally, another attempt to estimate correctly the distortion effect, made by Bodmer<sup>5)</sup>, does not lead to different conclusions concerning the disagreement mentioned, but for the first time he does not explicitly use electron wave functions in estimating shifts — which brings him very near to our own point of view.

Beginning with Wilets' work<sup>6)</sup>, attention is focussed on details of nuclear structure and the disagreement is mainly attributed to the relative variation of the nuclear radii which, owing to the Coulomb energy of the nuclei would strongly differ from the simple law  $(\delta A/3A)$ . The idea of deviation from the law  $(\delta A/3A)$  had also been expressed by Kopfermann<sup>7)</sup>.

An estimation of the coefficient of compressibility from isotope shifts, made by Wilets<sup>6)</sup> and by the author<sup>8)</sup> clearly shows that it would be an exaggeration to attach an essential role to compressibility. We also considered the hypothesis concerning the existence of a Johnson-Teller effect according to which the radius of proton distribution could be smaller than the radius of the neutron distribution.

The most recent attempt to obtain an exhaustive solution of the problem of isotope shifts — made by Meligy<sup>9)</sup> — claims an essential role for two effects: the effect of surface and that of deformation, which would bring about a satisfactory agreement for all heavy atoms.

In view of these divergent tendencies, the problem of the isotope shifts in heavy elements does not seem to have been solved. In our opinion it is necessary to approach it in a manner which should simultaneously heed the various effects which are more or less involved. It is well known now that attention is paid to these spectral shifts as a source of information about a nucleus; hence it is necessary to know with certainty which of the external properties of the nuclei intervene, and to what extent. This is the purpose of the present paper, too.

### 1. Electron wave functions

The methods used in this article do not require an explicit knowledge about the electron wave functions in the range of the nucleus. However, the study of certain properties of symmetry of the Darwin-Gordon differential system is particularly important. On the other hand it is absolutely essential to obtain normalized electron wave functions for the neighbourhood of the nuclear surface, in order to set correctly the continuity conditions in the passage through the nuclear surface.

The radial wave functions are solutions of the Darwin-Gordon differential equations:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Phi_1}{dy} - k \frac{\Phi_1}{y} &= \frac{1}{2a} \left( 1 - \frac{E-U}{mc^2} \right) \Phi_2 & k &= (j + 1/2) & a &= \frac{Ze^2}{\hbar c} \\ \frac{d\Phi_2}{dy} + k \frac{\Phi_2}{y} &= \frac{1}{2a} \left( 1 + \frac{E-U}{mc^2} \right) \Phi_1 & y &= \frac{2Zr}{a_H} \end{aligned} \right\} \quad (1, 1)$$

<sup>5)</sup> A. R. Bodmer, Proc. phys. Soc. A **66**, 1041 (1953); *ibid.* A **67**, 622 (1954).

<sup>6)</sup> L. Wilets, D. L. Hill and K. W. Ford, Physic. Rev. **91**, 1488 (1953).

<sup>7)</sup> P. Brix and H. Kopfermann, Physic. Rev. **85**, 1050 L. (1952).

<sup>8)</sup> N. J. Ionesco-Pallas, Nuovo Cimento **15**, 323 (1960).

<sup>9)</sup> A. S. Meligy, Nucl. Physics **14**, 248 (1959); *ibid.* **16**, 99 (1960).

The components  $(\Phi_1, \Phi_2)$  being connected with the components  $(F, G)$  are normalized in the usual way by the following relations

$$(F, G) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{r} (\Phi_1, \Phi_2); \quad 4\pi \int_0^\infty (F^2 + G^2) r^2 dr = 1.$$

One can demonstrate without any difficulties that near the nucleus the potential energy of interaction of the optical electron with the nucleus, when the influence of all other electrons is considered, differs from the unscreened case only by a constant which may be neglected. If, moreover, we neglect the quantized energy of the valence electron as against its rest energy, the differential system (I, 1) has outside the nucleus the solutions

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= a C_+ J_{2\varrho}(2\sqrt{y}) + a C_- J_{-2\varrho}(2\sqrt{y}) \\ \Phi_2 &= C_+ \{ (k - \varrho) J_{2\varrho}(2\sqrt{y}) + \sqrt{y} J_{2\varrho+1}(2\sqrt{y}) \} \\ &\quad + C_- \{ (k - \varrho) J_{-2\varrho}(2\sqrt{y}) - \sqrt{y} J_{-(2\varrho+1)}(2\sqrt{y}) \} \\ \varrho &= (k^2 - a^2)^{1/2} y \geq y_0 \quad y_0 = \frac{2ZR}{a_H} \quad R = 1.216 \cdot 10^{-13} \text{ A}^{1/3} \text{ cm.} \end{aligned} \quad (\text{I, 2})$$

Inside the nucleus, where the energy of the Coulomb interaction between electron and nucleus becomes considerable, the differential system (I, 1) may be simplified to a form of remarkable symmetry.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dF}{dx} + (1-k) \frac{F}{x} &\approx -a g(x) G & U(r, R) &= -\frac{Ze^2}{R} g(x); & x &= \frac{r}{R} \\ \frac{dG}{dx} + (1+k) \frac{G}{x} &\approx +a g(x) F & g(1) &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I, 3})$$

The only quantity which is of interest in the problem of isotope shifts is the ratio  $\zeta$  between the components of the wave function on the nuclear surface.

From the symmetry properties of the system (I, 3) the following identity results for  $\zeta$ :

$$\zeta_k(a) = - \left. \frac{F_k(x)}{a G_k(x)} \right|_{x=1}; \quad \zeta_{-|k|}(a) \zeta_{+|k|}(a) + \frac{1}{a^2} = 0. \quad (\text{I, 4})$$

As the shift of the spectral levels is expressed with the help of the quantity  $\zeta$ , it follows that in this problem it is sufficient to solve the case of the levels  $k = -|k|$  in order to have also the case  $k = +|k|$ .

In order to determine the constants in the solutions (I, 2) for the outward region, the first condition is to adjust them on the nuclear surface with the solutions inside the nucleus, which gives:

$$\frac{C_-}{C_+} \approx - \frac{\Gamma(1-2\varrho)}{\Gamma(1+2\varrho)} \frac{1 + (k-\varrho)\zeta_k(a)}{1 + (k+\varrho)\zeta_k(a)} y_0^{2\varrho}. \quad (\text{I, 5})$$

The constant of the solutions, which remain regular in origin when  $\varrho \rightarrow 1$ , is found if we use the correspondence:  $-(\varrho \rightarrow 1 \text{ implies } F \rightarrow 0, G \rightarrow \psi(r))$  — and the following identity, which holds good in the semi-classical approximation

$$\psi_n^2(0) = \frac{1}{\pi} \int_{(r)} \psi_{nl}^*(\vec{r}) \left\{ \frac{l(l+1)(l+1/2)}{r^3} \right\} \psi_{nl}(\vec{r}) d\tau. \quad (\text{I, 6})$$

In this way we obtain the expression

$$C_+ \approx \psi_n(0) \frac{a_H}{2Z} \sqrt{4\pi} \quad (\text{I, 7})$$

together with a normalization of the solutions of the Darwin-Gordon differential system, which is valid for all electronic states.

## II. Simple perturbation method

Breit's perturbation method — commonly used — is based on the electron wave functions of an alkali-like atom with a point nucleus.

$$F_0^2(x) + G_0^2(x) \approx \psi_n^2(0) \frac{2k(k-\varrho)}{\Gamma^2(1+2\varrho)} y^{-2(1-\varrho)} x \leq 1. \quad (\text{II}, 1)$$

The above formula is known for the case of the electrons  $s_{1/2}$  ( $k = -1$ ) as due to Racah. With the help of the formula (II, 1) one can derive a general expression for the shifting of an electronic level with a Dirac quantum number  $k$ , and a uniform proton distribution in the nucleus:

$$\frac{\delta E}{\hbar c} \approx 2\pi R_\infty \frac{a_0^3}{Z} \psi_n^2(0) \frac{2k(k-\varrho)}{\Gamma^2(1+2\varrho)} y_0^{2\varrho} \int_0^1 [1 - xg(x)] x^{2\varrho-1} dx. \quad (\text{II}, 2)$$

The case of a homogeneous proton distribution is expressed by the particular form of the function  $g(x)$

$$g(x) \approx \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{3} x^2\right). \quad (\text{II}, 3)$$

As the formula (II, 2) gives too great errors when applied to heavy atoms, Breit<sup>1)</sup> has corrected it in the vicinity of  $Z \sim 80$  with the factor  $[F^2(1) + G^2(1)] [F_0^2(1) + G_0^2(1)]^{-1}$ . In the general case, this factor can be calculated and one can show however that it does not lead to the correct formula of isotope shifts, although it is very much improved.

With the help of the solutions (I, 2) for the electron wave functions, by systematically retaining only the lowest powers of the nuclear radius, we find

$$F^2(1) + G^2(1) \approx \psi_n^2(0) \frac{1 + a^2 \zeta^2}{\Gamma^2(1+2\varrho)} \left[ \frac{2\varrho}{1 + (k+\varrho)\zeta} \right]^2 y_0^{-2(1-\varrho)}, \quad (\text{II}, 4)$$

a formula which is important for appreciating to what extent the simple theory of perturbations is valid.

## III. The perturbation method of boundary conditions

This method initiated by Broch<sup>10)</sup> in order to remove the difficulties raised by the integration of the Darwin-Gordon differential system, starts with the following identity:

$$\frac{d}{dy} (\Phi_1 \Phi_2^{(0)} - \Phi_2 \Phi_1^{(0)}) = -\frac{1}{2a} (\Phi_1 \Phi_1^{(0)} + \Phi_2 \Phi_2^{(0)}) \left[ \frac{\delta E - \delta U}{m c^2} \right] \quad (\text{III}, 1)$$

where the superscript (0) distinguishes the electron wave functions for the case of the point nucleus. By integrating the identity (III, 1) throughout the space outside the nucleus, we obtain

$$\frac{\delta E}{\hbar c} \approx (\Phi_1 \Phi_2^{(0)} - \Phi_1^{(0)} \Phi_2)_\infty. \quad (\text{III}, 2)$$

The name perturbation method of boundary conditions may be explained by this formula, according to which the shift of the atomic level against

<sup>10)</sup> K. E. Broch, Arch. Math. Naturvidenskab 48, 25 (1945).

the ideal position when the nucleus is punctual, originates in the alteration of the boundary conditions on the nuclear surface, following the introduction of singular solutions in the form of combinations (I, 2). Further on, the mathematical identity

$$\sqrt{y_0} \{ J_{-2\varrho} (2\sqrt{y_0}) J_{2\varrho+1} (2\sqrt{y_0}) + J_{2\varrho} (2\sqrt{y_0}) J_{-(2\varrho+1)} (2\sqrt{y_0}) \} \\ \equiv - \frac{2\varrho}{\Gamma(1+2\varrho)\Gamma(1-2\varrho)} \quad (\text{III, 3})$$

is essential.

The utilization of the wave functions in the first section and of this identity yields for the shift of the energy level

$$\frac{\delta E}{\hbar c} \approx -a C_+^2 \left( \frac{C_-}{C_+} \right) \frac{2\varrho}{\Gamma(1+2\varrho)\Gamma(1-2\varrho)} \quad (\text{III, 4})$$

or — after the explicit introduction of the constants —

$$\frac{\delta E}{\hbar c} \approx 2\pi R_\infty \frac{a_H^3}{Z} \psi_n^2(0) \frac{2\varrho}{\Gamma^2(1+2\varrho)} \frac{1+(k-\varrho)\zeta_k}{1+(k+\varrho)\zeta_k} y_0^{2\varrho}. \quad (\text{III, 5})$$

It is the formula (III, 5) which we were searching for. As the function  $\zeta$  can be obtained in such a way absolving us from the solution of the equations<sup>8)</sup> (I, 3), the Broch method has acquired an outstanding role as an accurate method. We are going to show however that Broch's method is not the only one which leads to the correct result.

Later on it will be very useful for us to establish a relation between the shift of the atomic level for  $k = -|k|$  and that corresponding to  $k = +|k|$ . According to the identity (I, 4) this correlation results without any difficulty and is

$$\left( \frac{\delta E}{\hbar c} \right)_{k=+|k|} = \frac{|k|-\varrho}{|k|+\varrho} \cdot \left( \frac{\delta E}{\hbar c} \right)_{k=-|k|}. \quad (\text{III, 6})$$

The formula (III, 6) in the particular case  $|k| = 1$ , expresses the level shift caused by a  $p_{1/2}$  electron as a fraction of that produced by a  $s_{1/2}$  electron.

#### IV. Perturbation method of quantum numbers

According to an idea of Sommerfeld<sup>11)</sup> there is the possibility to take into account the powerfully singular solutions in the origin of the electronic wave functions for the case of the extended nucleus, considering a single undetermined constant. This obliges us to attribute fractional values to the main quantum number. By the introduction of this fractional numbers, divergencies occur to the infinity, which must be eliminated by linear combinations involving functions which are irregular in the origin.

After long and difficult calculations and after a normalization from which Racah's formula should result in the limiting case of the point nucleus, we obtain the following expressions for the wave functions on the nuclear surface:

$$F(1) \approx \psi_n(0) \frac{a}{\Gamma(1+2\varrho)} y_0^{-(1-\varrho)} \left\{ 1 - \frac{\Gamma^2(1+2\varrho)}{2\varrho} y_0^{-2\varrho} \delta n \right\} \quad (\text{IV, 1})$$

$$G(1) \approx \psi_n(0) \frac{k-\varrho}{\Gamma(1+2\varrho)} y_0^{-(1-\varrho)} \left\{ 1 - \frac{k+\varrho}{k-\varrho} \frac{\Gamma^2(1+2\varrho)}{2\varrho} y_0^{-2\varrho} \delta n \right\}.$$

<sup>11)</sup> A. Sommerfeld, Z. Physik 118, 295 (1941).

From the condition of adjusting these functions to those inside the nucleus, we express the shift of the quantum number  $\delta n$  by the quantity  $\zeta$ :

$$\delta n \approx \frac{1 + (k - \varrho) \zeta_k}{1 + (k + \varrho) \zeta_k} \frac{2 \varrho}{\Gamma^2(1 + 2 \varrho)} y_0^{2\varrho}. \quad (\text{IV}, 2)$$

The formula (IV, 2) which relates the deviation of the quantum number from an integer to the nuclear radius, has suggested the very name for this method. Further on we have to use Ritz's formula for the energy levels of an alkalilike atom.

$$\delta E \approx \left( \frac{\delta E}{\delta n} \right)_Z \delta n; \quad E = -\frac{1}{2} m c^2 \left( \frac{Z_0}{137} \right)^2 \frac{1}{n_*^2} \quad (\text{IV}, 3)$$

or — after derivating and introducing of the quantum defect  $\sigma$ :

$$\frac{\delta E}{\hbar c} \approx 2 \pi R_\infty \frac{a_h^2}{Z_i} \left\{ \frac{Z_i Z_0^2}{\pi a_h^2 n_*^3} \left( 1 - \frac{d\sigma}{dn} \right) \right\} \delta n. \quad (\text{IV}, 4)$$

Let us note, in advance:

$$\psi_n^2(0) \approx \frac{Z_i Z_0^2}{\pi a_h^2 n_*^3} \left( 1 - \frac{d\sigma}{dn} \right). \quad (\text{IV}, 5)$$

With this notation we again come back to the formula (III, 5) obtained by Broch's method. The derivation by Sommerfeld's method offers, to the contrary, the advantage of eliminating the mistrust due to the application of the Fermi-Segrè formula.

The first attempt to apply Sommerfeld's method was that of Ivanenko and Sokolov<sup>12</sup>. The approximations which they made and which do not hold good for the heavy atoms, prevented them from obtaining the correct formula. More recently, Meligy used this method in the case of a trapezoidal distribution of the proton density<sup>9</sup>).

## V. Differential method with perturbed functions

The simplest way to obtain the formula (III, 5) is to calculate directly the relative isotope shift, using the perturbed wave functions, which are solutions of the differential system (I, 3). For this purpose, we take the average over the radial functions of the derivative of the Coulomb interaction energy, with respect to the distance  $R$ :

$$\frac{\partial U}{\partial R} = + \frac{Z e^2}{R^2} \left\{ g(x) + x \frac{dg(x)}{dx} \right\}. \quad (\text{V}, 1)$$

The passage from the relative isotope shift to the energy level shift is quite simple if we notice that

$$\frac{\delta E}{\hbar c} = \frac{y_0}{2 \varrho} \cdot \frac{\Delta \left( \frac{\delta E}{\hbar c} \right)}{\Delta y_0}. \quad (\text{V}, 2)$$

Thus we obtain the formula

$$\frac{\delta E}{\hbar c} = 2 \pi R_\infty \frac{a_h^2}{Z} \psi_n^2(0) \frac{2 \varrho}{\Gamma^2(1 + 2 \varrho)} \cdot \frac{1 + a^2 \zeta_k^2}{[1 + (k + \varrho) \zeta_k]^2} y_0^{2\varrho} \vartheta(a) \quad (\text{V}, 3)$$

where

$$\vartheta(a) = \frac{1}{F^2(1) + G^2(1)} \int_0^1 [F^2(x) + G^2(x)] \left[ g(x) + x \frac{dg(x)}{dx} \right] x^2 dx. \quad (\text{V}, 4)$$

<sup>12</sup> A. Sokolov and D. Ivanenko, Quantum theory of fields (in russian), Moscow (1952), p. 728.

The difficulty to get the function  $\vartheta(a)$  explicitly has led to relinquish this method, although it yields about equally correct results, as can be seen from the graphical estimation made by Humbach<sup>3</sup>). In order to perform the integration, it seemed to be necessary to solve the system (I, 3). As a matter of fact, on the basis of the symmetry properties of the differential system (I, 3) one can deduce the identity

$$(F^2(x) + G^2(x)) \left[ g(x) + x \frac{dg(x)}{dx} \right] x^2 = \frac{d}{dx} \left\{ x^3 g(x) F^2 - 2 \frac{k}{a} x^2 FG + x^3 g(x) G^2 \right\} \quad (\text{V}, 5)$$

from which one readily obtains for  $\vartheta(a)$  the value

$$\vartheta(a) = \frac{[1 + (k + \varrho) \zeta] [1 + (k - \varrho) \zeta]}{(1 + a^2 \zeta^2)}, \quad (\text{V}, 6)$$

and the formula (III, 5) reappears.

## VI. Integral method with perturbed functions

A last possible method leading to the same result is derived from the formula (III, 1) by integration on the whole space inside the nucleus.

$$\delta E \approx 4\pi \int_0^R (FF^{(0)} + GG^{(0)}) \delta U r^2 dr. \quad (\text{VI}, 1)$$

The formula (VI, 1) is very similar to that in Breit's simple theory of perturbations, if we consider the perturbation of the electron wave functions.

The nonperturbed functions, marked with the superscript zero, are given by the following expressions:

$$F^{(0)} \approx \psi_n(0) \frac{a}{\Gamma(1 + 2\varrho)} y^{-(1-\varrho)}; \quad G^{(0)} \approx \psi_n(0) \frac{(k-\varrho)}{\Gamma(1 + 2\varrho)} y^{-(1-\varrho)}. \quad (\text{VI}, 2)$$

After performing the calculations, the following formula is obtained

$$\frac{\delta E}{\hbar c} \approx 2\pi R_\infty \frac{a_h^2}{Z} \psi_n^2(0) \frac{2\varrho}{\Gamma^2(1 + 2\varrho)} \cdot \frac{1 + a^2 \zeta^2}{[1 + (k + \varrho) \zeta]^2} y_0^{2\varrho} \gamma(a), \quad (\text{VI}, 3)$$

where

$$\gamma(a) = -[1 + (k + \varrho) \zeta] \frac{G(1)}{F^2(1) + G^2(1)} \int_0^1 [aF + (k - \varrho)G] [1 - xg(x)] x^e dx. \quad (\text{VI}, 4)$$

The difficulty analogous to that in the previous method is removed on the basis of the identity

$$[aF + (k - \varrho)G] [1 - xg(x)] x^e = \frac{d}{dx} x^{e+1} \left[ \frac{k-\varrho}{a} F - G \right] \quad (\text{VI}, 5)$$

which is also a direct consequence of the symmetry properties of the Darwin-Gordon differential system.

For  $\gamma(a)$  we find an expression identical with that for  $\vartheta(a)$ :

$$\gamma(a) = \frac{[1 + (k + \varrho) \zeta] [1 + (k - \varrho) \zeta]}{(1 + a^2 \zeta^2)} \quad (\text{VI}, 6)$$

and we find again, for the fourth time, the general formula (III, 5).

The conclusion becomes obvious that the outstanding role attributed to Broch's method in obtaining an accurate expression is somehow unjustified.



## VII. Effect of bound states

So far we have considered the wave functions for the region outside the nucleus, in Breit's approximation, in which the quantized energy of the electron as against its rest energy is neglected. The wave functions for the free electron have nevertheless been normalized in such a way as to obtain the correct value in the extreme non-relativistic case.

The fact that the electron is bound in the atom would have obliged us to consider outside the nucleus the combination of the two rigorous solutions of the Darwin-Gordon differential system. There is, however, a possibility to avoid the explicit utilization of these solutions. Let us note with a superscript zero the quantities which refer to a point nucleus and with the argument  $\infty$  the quantities in Breit's approximation. From the formula (III, 2) we derive

$$\frac{\delta E(\infty)}{\hbar c} = 2 R^2 [F(\infty) G^{(0)}(\infty) - F^{(0)}(\infty) G(\infty)]_{r=R} \quad (\text{VII, 1})$$

$$\frac{\delta E(n)}{\hbar c} = 2 R^2 [F(n) G^{(0)}(n) - F^{(0)}(n) G(n)]_{r=R}. \quad (\text{VII, 2})$$

Owing to the peculiarities of the system of equations (I, 3), which does not include the quantized energy of the electron, the following relations will be fulfilled on the nuclear surface.

$$\frac{F(n)}{F^{(0)}(n)} = \frac{F(\infty)}{F^{(0)}(\infty)}; \quad \frac{G(n)}{G^{(0)}(n)} = \frac{G(\infty)}{G^{(0)}(\infty)}, \quad r = R. \quad (\text{VII, 3})$$

The combination of the formulae (VII, 1), (VII, 2) and (VII, 3) enables us to obtain the desired result, by using only electron wave functions for the case of the point nucleus.

$$\frac{\delta E(n)}{\hbar c} = 2 R^2 \frac{F^{(0)}(n) G^{(0)}(n)}{F^{(0)}(\infty) G^{(0)}(\infty)} \{F(\infty) G^{(0)}(\infty) - G(\infty) F^{(0)}(\infty)\}_{r=R} \quad (\text{VII, 4})$$

or, in view of (VII, 1)

$$\frac{\delta E(n)}{\hbar c} = \frac{F^{(0)}(n) G^{(0)}(n)}{F^{(0)}(\infty) G^{(0)}(\infty)} \cdot \frac{\delta E(\infty)}{\hbar c}. \quad (\text{VII, 5})$$

The electron wave functions on the nuclear surface are

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} F^{(0)}(n) \\ G^{(0)}(n) \end{array} \right\} &= \mp \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{[\Gamma(2\varrho + n - |k| + 1)]^{1/2}}{\Gamma(1 + 2\varrho) \sqrt{(n - |k|)!}} \cdot \frac{\left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{a^2}{N^2}}\right)^{1/2}}{\sqrt{4N(N-k)}} \\ &\quad \cdot \left(\frac{2Z}{Na_H}\right)^{3/2} \left(\frac{y_0}{N}\right)^{\varrho-1} [\pm(n - |k|) + (N - k)]. \quad (\text{VII, 6}) \\ N &= [n^2 - 2(n - |k|)(|k| - \varrho)]^{1/2} \end{aligned}$$

Introducing these expressions in (VII, 5) one obtains:

$$\frac{\delta E(n)}{\hbar c} = \left(\frac{n}{N}\right)^3 \frac{(n - |k| + 2\varrho)!}{(n - |k|)! N^{2\varrho}} \left[ \frac{(N - k + n - |k|)(N - k - n + |k|)}{2(N - k)(\varrho - k)} \right] \frac{\delta E(\infty)}{\hbar c}. \quad (\text{VII, 7})$$

Finally, after certain algebraic transformations which are not reproduced here, we obtain the result we had aimed at, in a more elegant form

$$\frac{\delta E(n)}{\hbar c} = \left(\frac{n^3}{N}\right) \cdot \frac{(n - |k| + 2\varrho)!}{(n - |k|)! N^{2\varrho}} \cdot \frac{N + \sqrt{N^2 - a^2} - (k + \varrho)}{N + \sqrt{N^2 - a^2} - (k - \varrho)} \cdot \frac{\delta E(\infty)}{\hbar c}. \quad (\text{VII, 8})$$



Now let us show that this result is identical with that obtained by Meligy<sup>9)</sup> by using the wave functions for an extensive nucleus.

By expanding in series, it follows that

$$E(n + \delta n) = m c^2 \left(1 - \frac{a^2}{N^2}\right)^{1/2} + m c^2 \frac{a^2}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial n}\right) \frac{\delta n}{\left(1 - \frac{a^2}{N^2}\right)^{1/2}} + \dots,$$

$$\frac{\partial N}{\partial n} = \left(1 - \frac{a^2}{N^2}\right)^{1/2}, \quad (\text{VII, 9})$$

$$E(n + \delta n) = m c^2 \left(1 - \frac{a^2}{N^2}\right)^{1/2} + m c^2 \frac{a^2}{N^2} \delta n + \dots$$

Similarly one also obtains

$$E(n + \delta n_\infty) = m c^2 - \frac{1}{2} m c^2 \frac{a^2}{n^2} + m c^2 \frac{a^2}{n^3} \delta n_\infty + \dots \quad (\text{VII, 10})$$

By comparing (VII, 9) and (VII, 10) we easily find

$$\frac{\delta E(n)}{\hbar c} = \left(\frac{n}{N}\right)^3 \cdot \frac{\delta n}{\delta n_\infty} \cdot \frac{\delta E(\infty)}{\hbar c}, \quad (\text{VII, 11})$$

from which follows the correction for the shift of the main quantum number

$$\delta n = \frac{(n - |k| + 2\varrho)!}{(n - |k|)! N^{2\varrho}} \cdot \frac{N + \sqrt{N^2 - a^2} - (k + \varrho)}{N + \sqrt{N^2 - a^2} - (k - \varrho)} \delta n_\infty \quad (\text{VII, 12})$$

$\delta n_\infty$  being given by the formula (IV, 2).

### VIII. Surface effects

We have found — in a very general way — a formula which gives the energy shift of a spectral level for an atom with a single valence electron. We have not yet made anywhere a precise assumption about the form of the charge distribution in the nucleus, the only restriction introduced being the assertion that the whole charge is comprised in a sphere of radius  $R$ . In the real cases, the proton density is not a constant quantity throughout the nuclear volume, it strongly diminishes in the region of the nuclear surface, vanishing exponentially to the infinity.

Let us admit in these cases, too, that the nuclear charge is comprised in a sphere of radius  $R$ , and that we can write

$$\left(\frac{\delta E}{\hbar c}\right)_{k=-|k|} \approx 2\pi R_\infty \frac{a_H^3}{Z_i} \psi_n^2(0) \frac{2\varrho}{\Gamma^2(1+2\varrho)} \frac{1 - (|k| + \varrho)\zeta_{-|k|}}{1 - (|k| - \varrho)\zeta_{-|k|}} \gamma_{R_\lambda}^{2\varrho} \quad (\text{VIII, 1})$$

Obviously this extension seems arbitrary, at least in the beginning. Now we impose on  $R_\lambda$  the conditions

$$R_\lambda = R_0 + \lambda a; \quad \lambda \gg 1; \quad \lambda \frac{a}{R_0} \ll 1 \quad (\text{VIII, 2})$$

which may be fulfilled if we consider Fermi's distribution for the proton density

$$\varrho(r) = \varrho(0) \left[1 + e^{-\frac{R_0}{a}}\right] \left[1 + e^{\frac{r-R_0}{a}}\right]^{-1} \quad (\text{VIII, 3})$$

When  $R_\lambda$  satisfies the conditions imposed,  $\varrho(R_\lambda)$  may be reduced to very small amounts, in order to consider the above assertion to be correct.

$$\varrho(R_\lambda) = \varrho(0) \left[1 + e^{-\frac{R_0}{a}}\right] \left[1 + e^{\lambda}\right]^{-1} \approx 0. \quad (\text{VIII, 4})$$

The function  $\zeta$  will be given in this case by the general formula<sup>8)</sup>.

$$\zeta_{-|k|}(a) \sim \zeta_{-|k|}(0) \sim \frac{1}{2|k|} \left[ 1 - \frac{1}{(2|k|+1)} \frac{I(|k|)}{I(0)} \right], \quad (\text{VIII}, 5)$$

where

$$I(|k|) = \int_0^\infty x^{2(|k|+1)} \varrho(x) dx; \quad x = \frac{r}{R_\lambda}. \quad (\text{VIII}, 6)$$

For the concrete case of the distribution adopted we have

$$\begin{aligned} I(|k|) &= \varrho(0) \frac{\left(\frac{R_0}{R_\lambda}\right)^{2|k|+3}}{2|k|+3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} (2|k|+3) (|k|+1) \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right] \quad (\text{VIII}, 7) \\ \zeta_{-|k|}(0) &\sim \frac{1}{2|k|} \left\{ 1 - \frac{3}{(2|k|+1)(2|k|+3)} \left(\frac{R_0}{R_\lambda}\right)^{2|k|} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} |k|(2|k|+5) \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right] \right\} \\ &\sim \frac{2(|k|+2)}{(2|k|+1)(2|k|+3)} \left[ 1 + \frac{3\lambda}{2(|k|+2)} \left(\frac{a}{R_0}\right) - \frac{3}{4} \frac{\lambda^2(2|k|+1) + \frac{\pi^2}{3}(2|k|+5)}{(|k|+2)} \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right] \quad (\text{VIII}, 8) \end{aligned}$$

Now we expand  $y^{2e}$  in a power series of  $a/R_0$ , which yields

$$y_{R_\lambda}^{2e} \sim y_{R_0}^{2e} \left[ 1 + 2|k|\lambda \frac{a}{R_0} + |k|(2|k|-1)\lambda^2 \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right]. \quad (\text{VIII}, 9)$$

By means of the mathematical transformations used so far we can write the formula (VIII, 1) in a form in which the parameter  $\lambda$  should be comprised only within correction factors.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta E}{\hbar c}\right)_{k=-|k|} &\approx 2\pi R_\infty \frac{a_n^3}{Z_i} \psi_n^2(0) \frac{2\varrho}{F^2(1+2\varrho)} \frac{1-(|k|+\varrho)\zeta_{-k}^{(0)}}{1-(|k|-\varrho)\zeta_{-k}^{(0)}} y_{R_0}^{2e} \\ &\cdot \left[ 1 - 2|k|\lambda \frac{a}{R_0} + |k| \left\{ \lambda^2(2|k|+1) + \frac{\pi^2}{3}(2|k|+5) \right\} \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right] \quad (\text{VIII}, 10) \\ &\cdot \left[ 1 + 2|k|\lambda \frac{a}{R_0} + |k|(2|k|-1)\lambda^2 \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right] = 2\pi R_\infty \frac{a_n^3}{Z_i} \psi_n^2(0) \frac{2\varrho}{F^2(1+2\varrho)} \\ &\cdot \frac{1-(|k|+\varrho)\zeta_{-k}^{(0)}}{1-(|k|-\varrho)\zeta_{-k}^{(0)}} y_{R_0}^{2e} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} |k|(2|k|+5) \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right]. \end{aligned}$$

The result which has been obtained does not depend on this parameter. This confirms the fact that the deduction is rigorous.

Further on, in order to investigate the influence of the proton distribution shape on the isotope shift, let us express the mean square radius and the inflexion radius by the parameters of the distribution

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{\frac{5}{3}} (\overline{r^2})^{1/2}; \quad R \approx p A^{1/3} + \frac{5}{6} \frac{\pi^2 a^2}{p} A^{-1/3}, \quad R_0 \approx p A^{1/3} - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 a^2}{p} A^{-1/3} \\ y_{R_0}^{2e} &\approx y_{R_0}^{2e} \left[ 1 - \frac{7}{3} |k| \pi^2 \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right] \quad (\text{VIII}, 11) \end{aligned}$$

which enables us to introduce into (VIII, 10) the notion of nuclear radius in its current acceptation<sup>13)</sup>.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{k=-|k|} \approx 2\pi R_{\infty} \frac{a_R^3}{Z_i} \psi_n^2(0) \frac{2\varrho}{\Gamma^2(1+2\varrho)} \cdot \frac{1 - (|k| + \varrho) \zeta_{-k}^{(0)}}{1 - (|k| - \varrho) \zeta_{-k}^{(0)}} \cdot y_R^2 \left[ 1 + \frac{2}{3} \pi^2 |k| (|k| - 1) \left(\frac{a}{R_0}\right)^2 \right]. \quad (\text{VIII, 12})$$

The result (VIII, 12) is particularly significant, it shows that the surface effects completely disappear for the  $s_{1/2}$  and  $p_{1/2}$  electrons (when  $|k| = 1$ ).

Moreover, it establishes the fact that the nuclear size which is determined by isotope shifts is given by the mean square radius of the proton distribution and not by any other parameter of this distribution.

As for as the numerical values of the parameters  $p$  and  $a$  are concerned, we can use the analysis made by Elton<sup>14)</sup> on the Coulomb scattering experiments, from which, proceeding from the hypothesis that the ratio between the proton density and the neutron density is constant, he obtained  $p = 1.121 \cdot 10^{-13}$  cm,  $a = 0.575 \cdot 10^{-13}$  cm.

If the form of proton distribution is approximated by a trapezoidal one by tracing the tangent in the inflexion point, we find that the region in which the density decreases linearly, is a spherical layer with the thickness of  $4a = 2.300 \cdot 10^{-13}$  cm which corresponds to the value usually accepted for the surface region.

For greater certainty, let us compare the mean square radii and the inflexion ones resulting from Fermi's distribution, with those obtained from the Coulomb scattering experiments by the research team at Stanford<sup>15)</sup>. For this purpose we use the least square method which gives us

$$R \sim r_0 A^{1/3} r_0 \sim p + \frac{5}{3} \cdot \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p} A_{\max}^{-2/3} \approx 1.226 \cdot 10^{-13} \text{ cm}; \quad A_{\max} = 238,$$

$$R_0 \sim r'_0 A^{1/3} r'_0 \sim p - \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{3} \pi^2 \frac{a^2}{p} A_{\max}^{-2/3} \approx 1.079 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

The values obtained for the quantities  $r_0$ ,  $r'_0$  are in close agreement with those obtained by the Stanford research group.

The hypothesis of the constant ratio between the proton and neutron density is not unanimously accepted. Johnson and Teller<sup>16)</sup> have come to the conclusion that the mean square radius of the proton density is smaller than the neutron density radius. According to the semi-phenomenological theory of Wilets<sup>17)</sup>, nearly 1/5 of the nuclear surface thickness would be proton free. The explanation is based on the fact that the protons move in a potential well less deep than that of the neutrons<sup>17)</sup>.

<sup>13)</sup> The mean square radius may be introduced in a more general form — irrespective of the shape of distribution (see addendum).

<sup>14)</sup> R. L. B. Elton, Rev. mod. Physics **30**, 557 (1958).

<sup>15)</sup> B. Hahn, D. G. Ravenhall and R. Hofstadter, Physic. Rev. **101**, 1131 (1956).

<sup>16)</sup> M. H. Johnson and E. Teller, Physic. Rev. **93**, 357 (1954).

<sup>17)</sup> L. Wilets, Physic. Rev. **101**, 1805 (1956).

Admitting Wilets' estimation as an upper limit, the relative isotope shifts must be multiplied by the correction factor

$$\left(1 - \frac{1}{5} \frac{4\alpha}{R_0}\right)^{2e-1} \approx \left(1 - \frac{0.46}{1.2 A^{1/3}}\right)^{2e-1}.$$

So far, however, there is no certain proof of this effect.

### IX. Nuclear compressibility

The formula for the energy level shift gives the deviation of the level from the ideal position in the case of the point nucleus. In order to compare with the noticeable isotope shifts, we must differentiate the formula (III, 5) with respect to the nuclear radius (from the beginning we have supposed that the form of proton distribution does not change by passing from one isotope to another). We obtain <sup>18)</sup>

$$\Delta \left( \frac{\delta E}{\hbar c} \right) \approx 2\pi R_\infty \frac{a_n^3}{Z} \psi_n^2(0) \frac{2e}{\Gamma^2(1+2e)} \cdot \frac{1+(k-e)\zeta}{1+(k+e)\zeta} 2e y_0^{2e} \cdot \left( \frac{\Delta R}{R} \right). \quad (\text{IX}, 1)$$

The relative variation of the nuclear radius must be considered for a constant number of protons (isotopic variation)

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta A}{3A} \left( \frac{3A}{R} \cdot \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right)_Z \right). \quad (\text{IX}, 2)$$

The factor on the right hand side of the equation (IX, 2) would be equal to unity only in the ideal case of a nuclei which would satisfy the  $A^{1/3}$  law. In real cases it is quite different.

An effect which considerably reduces the relative variation of the nuclear radius as against the value given by the  $A^{1/3}$  law is the nuclear compressibility. Further on we briefly demonstrate the correction factor which includes this effect without using a definite nuclear potential. Let us assume that the nuclear energy originates from two causes: mesonic and Coulomb interactions

$$E(R) = E_{(n)}(R) + E_c(R) \quad (\text{IX}, 3)$$

where

$$E(R_0) = E_{(n)}(R_0); \quad E_c(R) = \frac{R_0}{R} E_c(R_0); \quad E_c(R_0) = \frac{3}{5} e^2 \frac{Z^2}{r_0 A^{1/3}}. \quad (\text{IX}, 4)$$

Now we write the conditions for the nuclear stability in the absence of the Coulomb interaction for the radius  $R_0$ , and in the presence of the latter for the radius  $R \neq R_0$ :

$$\frac{\partial E_{(n)}(R_0)}{\partial R_0} = 0; \quad \frac{\partial E(R)}{\partial R} = 0 \quad (\text{IX}, 5)$$

that is

$$\frac{R-R_0}{R_0} \left[ 1 + \left( \frac{R-R_0}{R_0} \right) \right]^2 \left( R_0^2 \frac{\partial^2 E_{(n)}}{\partial R_0^2} \right) - E_c(R_0) = 0. \quad (\text{IX}, 6)$$

We set

$$R_0^2 \frac{\partial^2 E_{(n)}}{\partial R_0^2} = E''_0; \quad E_c(R_0) = E_{0c}. \quad (\text{IX}, 7)$$

<sup>18)</sup> If we consider the higher terms in the expansion in a power series of the nuclear radius, then the relative isotope shifts must be multiplied by the correction factor:

$$M(y_0) \approx 1 - \frac{1}{2e-1} \cdot \frac{2+2(2k-1)\zeta + [2\alpha^2 - (2k-1)]\zeta^2}{(1+2k\zeta + \alpha^2\zeta^2)} y_0 + \dots$$

With the notations (IX, 7) the nuclear radius acquires the expression

$$R = R_0 \left\{ 1 + \frac{E_{0c}}{E_0''} - 2 \left( \frac{E_{0c}}{E_0''} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (\text{IX}, 8)$$

For the estimation of  $E_0''$  which appears in the radius formula, we propose the hypothesis that the energy of mesonic interactions is proportional to the number of nucleons, that is to  $R_0^3$ :

$$E_{(n)}(R_0) \sim A \sim R_0^3 \quad E_0'' = K A. \quad (\text{IX}, 9)$$

We still have to determine the function  $R_0$ . As  $R_0$  is the equilibrium radius of the nucleus in the absence of Coulomb interactions, it must only depend on the total number of nucleons  $R_0 = R_0(N + Z)$ . The analytical formula for  $R_0$  is easily found by using the condition that the nuclei in the valley of maximum stability

$$Z_A = A [1.981 + 0.015 A^{2/3}]^{-1} \quad (\text{IX}, 10)$$

should obey the law  $R \sim R(A)$ , according to the formula (VIII, 11).

$$R \approx R(A) \left( 1 + \frac{3}{5} \frac{e^2}{r_0} \frac{Z^2}{A^{4/3}} K^{-1} \right) \left( 1 + \frac{3}{5} \frac{e^2}{r_0} \frac{Z_A^2}{A^{4/3}} K^{-1} \right)^{-1}. \quad (\text{IX}, 11)$$

By taking the derivative of the above formula with respect to the neutron number, one finds the correction factor:

$$\frac{3A}{R} \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right)_Z = \frac{1 - \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3}}{1 + \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3}} - 6 \left[ 1 - \frac{Z}{A^{1/3}} 10^{-2} \right] \cdot \frac{E_{0c}}{E_0'' + E_{0c}} + \dots \quad (\text{IX}, 12)$$

## X. Isometric nuclear deformation

The extension of the isotope shift theory to deformed nuclei involves the difficulty that the proton distribution in the nucleus lacks spherical symmetry. According to an idea of Wilets<sup>6)</sup> one can average this distribution over all angles before its introduction into the Darwin-Gordon differential system. In this case, the problem is reduced to that of an equivalent spherical nucleus, for which

$$\zeta(a, \alpha) = \zeta(a) - \frac{3}{10} \alpha^2 \eta(a). \quad (\text{X}, 1)$$

Here,  $\alpha$  is the nuclear deformation parameter. The expression for  $\zeta$  must be introduced into (III, 5) in order to obtain the shift of the spectral level in an atom with a deformed nucleus. By expanding in series, one finds that the contribution is given only by the isometric deformation.

$$\frac{\delta E_\alpha}{\delta E_v} = \frac{3}{5} \alpha^2 \frac{\varrho \eta}{1 + 2 k \zeta + a^2 \zeta^2}. \quad (\text{X}, 2)$$

We must stress that the connection relation (I, 4) between the states of  $k$  of the opposite sense remains valid, but  $\zeta$  is given by (X, 1). This leads us to two relations between the four quantities  $\zeta$  and  $\eta$ :

$$\zeta_{-|k|}(a) \zeta_{+|k|}(a) + \frac{1}{a^2} = 0; \quad \eta_{-|k|}(a) \zeta_{+|k|}(a) + \eta_{+|k|}(a) \zeta_{-|k|}(a) = 0. \quad (\text{X}, 3)$$

From (X, 2) and (X, 3) one obtains without difficulty an analogous relation to (III, 6)

$$\left( \frac{\delta E_\alpha}{\delta E_v} \right)_{k=+|k|} = \left( \frac{\delta E_\alpha}{\delta E_v} \right)_{k=-|k|} \quad (\text{X}, 4)$$

Finally, by differentiating equation (III, 5) with respect to  $N$  (the number of neutrons), and with  $\zeta$  for a deformed nucleus, one finds the contribution of the deformation to the relative isotope shift.

$$\frac{\Delta \delta E_{\alpha}}{\Delta E_{\nu}^{(\text{compr.})}} = \frac{\frac{3}{5} \varrho \eta}{1 + 2 k \varrho + a^2 \zeta^2} \left\{ \alpha^2 + \frac{3 A \left( \frac{\partial \alpha^2}{\partial N} \right)_{\zeta}}{2 \varrho \chi_c} \right\}. \quad (\text{X}, 5)$$

By  $\chi_c$  one has noted the compressibility factor (IX, 12).

### XI. Calculation of functions $\zeta(a)$ and $\eta(a)$

Owing to the particular symmetry of the differential system (I, 3) one can obtain a differential equation only for the ratio between the wave functions defined in (I, 4).

$$\frac{d}{dx} \zeta_k(a, \alpha) = g(x, \alpha) + 2 \frac{k}{x} \zeta_k(a, \alpha) + a^2 g(x, \alpha) \zeta_k^2(a, \alpha). \quad (\text{XI}, 1)$$

The function  $g$  can be estimated in a relatively easy way, if we suppose that the proton distribution in the deformed nucleus does not considerably differ from the homogeneous one.

$$g(x, \alpha) \approx g^0(x) - \frac{3}{10} \alpha^2; \quad g^0(x) \approx \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{1}{3} x^2 \right). \quad (\text{XI}, 2)$$

The equation (XI, 1) is difficult to solve — because it is non-linear — even in very particular cases. Therefore it is advisable first to turn it into an integral equation.

$$\zeta_{-|k|}(a, \alpha, x) = x^{-2|k|} \int_0^x x^{2|k|} g(x, \alpha) \{ 1 + a^2 \zeta_{-|k|}^2(a, \alpha, x) \} dx \quad (\text{XI}, 3)$$

which permits a very easy iteration with respect to the powers of the small parameter  $a^2$ .

We thus obtain — in a general form —

$$\begin{aligned} \zeta_{-|k|}(a) = & \int_0^1 x^{2|k|} g^0(x) dx + a^2 \int_0^1 x^{-2|k|} g^0(x) \left\{ \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right\}^2 dx \\ & + 2 a^4 \int_0^1 x^{-2|k|} g^0(x) \left[ \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right] \left\{ \int_0^x x^{-2|k|} g^0(x) \left[ \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right]^2 dx \right\} \\ & \cdot dx + \dots \end{aligned} \quad (\text{XI}, 4)$$

$$\begin{aligned} \eta_{-|k|}(a) = & \frac{1}{2|k|+1} + a^2 \int_0^1 \left\{ x^{-2|k|} \left( \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{2}{2|k|+1} g^0(x) x \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right\} dx \\ & + 2 a^4 \int_0^1 x^{-2|k|} \left\{ g^0(x) \left[ \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right] \left[ \int_0^x x^{-2|k|} \left( \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right)^2 dx \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2}{2|k|+1} g^0(x) x \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right] + \left[ \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right] \right. \\ & \left. \cdot \left[ \int_0^x x^{-2|k|} g^0(x) \left( \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right)^2 dx \right] \right\} \\ & + \frac{x^{2|k|+1}}{2|k|+1} g^0(x) \int_0^x x^{-2|k|} g^0(x) \left( \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) dx \right)^2 dx \Big\} dx + \dots \end{aligned} \quad (\text{XI}, 5)$$

A more elegant systematization of the equation (XI, 3) leads us to the following system of recurrent equations.

$$\zeta_{-|k|}(a) = \sum_{j=0}^{\infty} B_j(1) a^{2j}; \quad \eta_{-|k|}(a) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j(1) a^{2j} \quad (\text{XI, 6})$$

$$B_j(x) = x^{-2|k|} \sum_{i=1}^{j-1} \int_0^x x^{2|k|} g^0(x) B_i(x) B_{j-i}(x) dx \quad (\text{XI, 7})$$

$$A_j(x) = x^{-2|k|} \sum_{i=1}^{j-1} \int_0^x x^{2|k|} [B_i(x) + 2g^0(x) A_i(x)] B_{j-i}(x) dx$$

which permits a very high accuracy — for a definite  $g$ . The study of the series  $A_j(1)$  and  $B_j(1)$  shows that for a limited  $g$  they are convergent according to D'Alembert's criterion. For the particular case of a homogeneous distribution of protons and for electrons  $s_{1/2}$  ( $k = -1$ ) we have obtained

$$\begin{aligned} \zeta_{-1}(a) = \frac{2}{5} \{ & 1 + 0.106204907 a^2 + 0.016628945 a^4 + 0.002753802 a^6 \\ & + 0.000461587 a^8 + 0.000077597 a^{10} + 0.000013055 a^{12} \\ & + 0.000002197 a^{14} + 0.000000370 a^{16} + 0.000000062 a^{18} \\ & + 0.000000010 a^{20} + 0.000000002 a^{22} + \dots \end{aligned} \quad (\text{XI, 8})$$

$$\begin{aligned} \eta_{-1}(a) = \frac{1}{3} \{ & 1 + 0.307301589 a^2 + 0.079091277 a^4 + 0.018209019 a^6 \\ & + 0.003908043 a^8 + 0.000800826 a^{10} + 0.000158889 a^{12} \\ & + 0.000030788 a^{14} + 0.000005860 a^{16} + 0.000001100 a^{18} \\ & + 0.000000204 a^{20} + 0.000000037 a^{22} + 0.000000007 a^{24} \\ & + 0.000000001 a^{26} + \dots \end{aligned}$$

## XII. Extensions of Wilets' model

Another particularly correct way of treating nuclear effects is to set them in relation with the mean square radius and not with the function  $\zeta$ . This possibility appears as an extension of the undetermined parameter  $\lambda$  method.

For a deformed nucleus we shall admit that the surface is described by the inflexion radius of Fermi's distribution.

$$\varrho(r) = \varrho(0) \frac{1 + \exp\left[-\frac{1}{a} R(x, \vartheta)\right]}{1 + \exp\left[\frac{1}{a} [r - R(x, \vartheta)]\right]} \quad (\text{XII, 1})$$

where  $R(x, \vartheta)$  has the expression

$$R(x, \vartheta) = R_0 \left[ 1 + \alpha \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (\text{XII, 2})$$

Moreover we suppose that the thickness of the nuclear surface and the proton density in their center do not depend on the deformation parameter.

Now, applying Wilets' model, we must average the distribution (XII, 1) over all angles. A spherical symmetry results depending on  $\alpha$ . For a  $s_{1/2}$  electron, isotope shift will depend on the mean square radius of this distribution.



Although the distribution cannot be obtained in an explicit form, one can still calculate its parameters, by performing the integration first on the radial coordinate.

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{3} p^3 A r^2 q^{-2} \\ & = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{R^{2q+1}}{2q+1} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{3} q(2q+1) \left( \frac{a}{R} \right)^2 + \frac{7}{90} \pi^4 q(q-1) (4q^2-1) \left( \frac{a}{R} \right)^4 \right\} dx \\ & R = R_0 \left[ 1 + \alpha \left( \frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (\text{XII, 3}) \\ & \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} R^p dx = R_0^p \left[ 1 + \frac{1}{10} p(p-1) \alpha^2 \right]. \end{aligned}$$

By means of the formula (XII, 3), we can express both the inflexion radius and the mean square radius by the quantities we are interested in.

$$\begin{aligned} R_0 &= p A^{1/3} \left\{ \left( 1 - \frac{1}{3} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} + \dots \right) - \frac{1}{5} \alpha^2 \left( 1 - \frac{2}{3} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} + \dots \right) \right\} \\ R &= \sqrt{\frac{5}{3}} (\bar{r}^2)^{1/2} = p A^{1/3} \left\{ \left( 1 + \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} - \frac{7}{24} \pi^4 \frac{a^4}{p^4} A^{-4/3} + \dots \right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \alpha^2 \left( 1 - \frac{13}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} + \frac{1067}{360} \pi^4 \frac{a^4}{p^4} A^{-4/3} - \dots \right) \right\}. \quad (\text{XII, 4}) \end{aligned}$$

The relative isotope shift will now be proportional to the factor:

$$\begin{aligned} \frac{3A}{R} \left( \frac{\Delta R}{\Delta A} \right)_Z &= \frac{1 - \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} + \frac{7}{8} \pi^4 \frac{a^4}{p^4} A^{-4/3}}{1 + \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} - \frac{7}{24} \pi^4 \frac{a^4}{p^4} A^{-4/3}} - 6 \left[ 1 - \frac{Z}{A^{1/3}} 10^{-2} \right] \frac{E_{0c}}{E'_0 + E_{0c}} \\ &+ \frac{3}{2} \frac{1 - \frac{13}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} + \frac{1067}{360} \pi^4 \frac{a^4}{p^4} A^{-4/3}}{1 + \frac{5}{6} \pi^2 \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} - \frac{7}{24} \pi^4 \frac{a^4}{p^4} A^{-4/3}} \cdot A \left( \frac{\partial \Delta^2}{\partial N} \right)_Z + \dots \quad (\text{XII, 5}) \end{aligned}$$

We remark that the term which gives the deformation contribution, differs from that formerly calculated by the method of the function  $\zeta$ , by a factor which takes into account the surface effects.

The correct result, as it appears in (XII, 5) could also be obtained by means of the differential equation for  $\zeta$ , using the distribution (XII, 1), averaged with respect to angles — but the calculation would have been much more complicated.

The equation (XII, 5) will be used for the numerical applications in the last section of this article.

### XIII. Screening corrections

According to Crawford and Schawlow's theory<sup>2)</sup>, during an  $s$ - $p$  transition the change in the distribution of the probability flux of the valence electron induces alterations in the wave functions of the  $s$  electrons in the closed shells. These changes are expressed by the variation of the screening constants  $Z_0$  and  $n_0$ . Owing to this, relative isotope shift is no longer proportional to  $\psi_n^2(0)$  but to the quantity:

$$\psi_n^2(0) - \sum_i \frac{\partial}{\partial Z_{0i}} \psi_{n_i}^2(0) (4\pi)^2 \int_0^\infty \psi_{n_i}^2(r) r^2 dr \int_0^r \psi_n^2(r') r'^2 dr', \quad (\text{XIII, 1})$$

where the sum must be taken over the  $s$  electrons in the closed shells. The double integral  $i$  represents the probability of all situations in which the valence electron is nearer the nucleus than the  $(n_i s)$  electron. As for the inward electrons  $Z_{0i} \gg 1$  and  $\delta Z_{0i} = 1$ , in the formula (XIII, 1) the derivative with respect to  $Z_{0i}$  appears instead of the difference.

In a good approximation, we can consider the Fermi-Segrè formula to be valid for getting the derivatives in (XIII, 1), while for performing the double integrals one can use Hartree wave functions.

We observe that the electrons in the closed shells are manifested also in the hyperfine structure of the valence electron, but for different reasons<sup>19)</sup>. The interval factor is proportional to the quantity

$$\psi_n^2(0) + \sum_i \{ \psi_{n_i \uparrow}^2(0) - \psi_{n_i \downarrow}^2(0) \} \quad (\text{XIII, 2})$$

where the sum is to be taken over the  $s$  electron pairs, with compensated spins. The interference of the polarization effect prevents us to obtain a very accurate value for  $\psi_n^2(0)$ , when data from hyperfine structure are used. However it has been established that the formula (XIII, 2) yields the same order of magnitude as the Fermi-Segrè formula, so that the utilization of interval factors in isotope shifts is plausible.

#### XIV. Conclusions

In this article we have given the main ideas of a phenomenological theory of isotope shifts. In all cases we have tried to avoid the solution of the Darwin-Gordon differential system, because the application of the wave functions in an explicit form would have obliged us from the beginning to give details on the problems by selecting a certain model of electromagnetic electron-nucleus interaction.

When certain hypotheses on nuclear structure could not be avoided, we confined ourselves only to global properties, which do not necessarily imply a certain nuclear model.

The following effects, supposed to be indispensable for the success of the theory, have been considered and analyzed in detail:

1. The distortion effect of electron wave functions caused by the spatial extension of the nuclear charge (Broch).
2. The effect of bound states which corrects the formula obtained with wave functions for the free states ( $n = \infty$ ) (Meligy).
3. The surface effects, caused by the particular form of the proton distribution in the region of the nuclear surface. These effects are annulled for the  $s_{1/2}$  and  $p_{1/2}$  electrons, for which isotope shifts are measurable.
4. The Johnson-Teller effect, according to which the mean square radius of proton distribution should be smaller than that of neutron distribution. This is due to two causes: the nuclear Coulomb energy and the finite thickness of the surface region.
5. The effect of nuclear deformation. This has been estimated correctly, by using distorted wave functions. As Wilets' model has been used, the result does not depend on the sign of the deformation parameter (oblateness or prolateness).

<sup>19)</sup> M. H. Cohen and D. A. Goodings, Proc. phys. Soc. A **73**, 811 (1959).

6. The effect of nuclear compressibility which reflects the influence of the Coulomb forces on the relative variation of nuclear radii.

7. The screening corrections, introduced by Crawford and Schawlow<sup>2)</sup> in order to separate the contribution of the atomic core from the noticeable isotope shift and in order to retain only that of the valence electron.

To these corrections one can also add that one considered by Bodmer<sup>30)</sup>, caused by the fact that the nuclear radius does not follow the  $A^{1/3}$  law but is expressed in a more intricate form by means of the parameters  $a$ ,  $b$  of the distribution. As in the theory put forward by the author the utilization of the mean square radius of proton distribution instead of the simple expression  $r_0 A^{1/3}$  is compulsory, this last correction is selfevident and appears together with the compressibility correction.

If we suppose that after intricate — but not impossible — calculations, we have succeeded in separating from isotope shift the nuclear effects alone, the latter finally lead us to the knowledge of the following structure parameters:

1. The mean square radius of the proton distribution (therefore also the parameters  $p$  and  $a$  connected with the proton density in the center and, respectively, with the thickness of the nuclear surface).

2. The intrinsic deformation parameter  $\alpha$  and therefore, a good test for the strong coupling theory and for other schemes by its connection with the noticeable quadrupole momentum.

3. The nuclear compressibility parameter, of particular importance for comparing it with the theories of nuclear forces (Brueckner, Gamel<sup>21)</sup>) which can be applied to heavy nuclei.

On the other hand it is also possible to take the direct way to determine these parameters by using the existing theories of nuclear structure and then to compare the theoretical isotope shifts with the empirical data. We have done this for the following nuclei: Pd, Ag, Nd, Sn, Eu, Gd, Hf, W, Hg, Pb, using for nuclear compressibility the value  $K = 173$  MeV, as it results from Brueckner's theory<sup>21)</sup> and from the semiempirical mass formula<sup>22)</sup>. The ratio between the experimental and theoretical isotope constants has been found to be equal one on an average, with a maximum deviation of  $= 0.15$ . The results seem to be convincing, because the deviations lie within experimental errors, and the deformation parameters  $\alpha$  used<sup>9)</sup> also include considerable errors<sup>23)</sup>.

#### Addendaum

We equate the function  $\zeta$  for a realistic charge distribution with that for a constant one

$$\zeta_{-|k|} \approx \frac{1}{2|k|} \left[ 1 - \frac{1}{2|k|+1} \left( \frac{r}{R_k} \right)^{2|k|} \right]; \quad \zeta_{-|k|}^{(0)} \approx \frac{1}{2|k|} \left[ 1 - \frac{1}{2|k|+1} \cdot \frac{3}{2|k|+3} \right];$$

$$\zeta_{-|k|} = \zeta_{-|k|}^{(0)}; \quad R_{|k|} = \sqrt{\frac{1}{3} (2|k|+3)} \left[ r^2 |k| \right]^{\frac{1}{2|k|}}$$

<sup>20)</sup> A. R. Bodmer, Nucl. Phys. **9**, 371 (1959).

<sup>21)</sup> K. A. Brueckner, Rev. mod. Physics **30**, 561 (1958).

<sup>22)</sup> L. Wilets, Rev. mod. Physics **30**, 542 (1958).

<sup>23)</sup> C. H. Townes, Encycl. of Physics, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1958), vol. XXXVIII/1, p. 377.

$R_{|k|}$  is the general interaction radius which must be introduced in (III, 5), when  $\zeta$  does not depend on any nuclear characteristics.

Now, the particular distribution  $(a, b)$  yields

$$R_{|k|} = p A^{1/3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} (3 + 2 |k|) \frac{a^2}{p^2} A^{-2/3} \right]$$

and formula (VIII, 12) provides the same result.

Bucharest (Rumania), Institute for Atomic Physics

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1960.

# Zur Berechnung des Grundzustands des Lithiumatoms $r_{ik}$ -Integrale

Von H. Aden

## Inhaltsübersicht

Bei der Berechnung von Dreielektronenatomen oder Dreielektronenionen auftretende Integrale werden zunächst diskutiert und das Ergebnis in Form einer Tabelle mitgeteilt<sup>1)</sup>.

Ein Variationsansatz für Dreielektronensysteme führt bei Verwendung von  $r_{ik}$ -Gliedern ( $r_{ik}$  = Elektronenabstand) zu einigen schwierig zu bearbeitenden Integraltypen. In der vorliegenden Arbeit ist nach einem Weg gesucht worden, derartige Integrale in eine übersichtliche Form zu entwickeln und zu integrieren.

Die allgemeine Form der untersuchten Integrale ist

$$\int \exp[-(\alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2 + \alpha_3 r_3)] \cdot r_1^{u_1} r_2^{u_2} r_3^{u_3} r_{12}^{\pm 1} r_{13}^{\pm 1} r_{23}^{\pm 1} d\tau. \quad (1)$$

Der Grundgedanke für die Rechnung wurde von Kun Huang<sup>2)</sup> angegeben und besagt: „Erweitere den Integranden so, daß sich nur positive zweite und negative erste Potenzen der  $r_{ik}$  ergeben und entwickle die Faktoren  $r_{ik}^{-1} = (r_i^2 + r_k^2 - 2 r_i r_k \cos \vartheta_{ik})^{-\frac{1}{2}}$  nach Kugelfunktionen“. Danach werden die Ausdrücke  $r_{ik}^2 = r_i^2 + r_k^2 - 2 r_i r_k \cos \vartheta_{ik}$  und die Reihen ausmultipliziert. Dabei ergeben sich mehrere mehrfache Reihen. Die Faktoren  $\cos \vartheta_{ik}$ , die in einigen Reihen enthalten sind, werden mit Hilfe der Rekursionsformel für Kugelfunktionen beseitigt. Danach integriert man unter Beachtung der Orthonormierungsrelationen für Kugelfunktionen über die Winkel.

Um die Entwicklung nach Kugelfunktionen zu ermöglichen, ist es erforderlich,  $r_i < r_j < r_k$  zu verlangen, wobei  $i, j$ , und  $k$  sämtliche sechs möglichen Permutationen ( $p$ ) der Zahlen 1, 2 und 3 bedeuten. Es verbleiben schließlich noch die drei Integrationen über die Radien. Aus der Mannigfaltigkeit der möglichen Integrationsverfahren wählen wir für

$$a) v_k - 2\lambda \geq 0$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dr_i r_i^{v_i+2\lambda} e^{-\alpha_i r_i} \int_{r_i}^\infty dr_j r_j^{v_j} e^{-\alpha_j r_j} \int_{r_j}^\infty dr_k r_k^{v_k-2\lambda} e^{-\alpha_k r_k} \\ &= \frac{1}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^{v+3}} \sum_{v=0}^{v_k-2\lambda} \sum_{\mu=0}^{v_j+v_k-2\lambda-v} \frac{(v_k-2\lambda)! (v_j+v_k-2\lambda-v)! (s-\mu-v)!}{(v_k-2\lambda-v)! (v_j+v_k-2\lambda-\mu-v)!} \\ & \quad \cdot \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{\alpha_k}\right)^{v+1} \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{\alpha_j}\right)^{\mu+1} \end{aligned} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Auszug aus einer Diplomarbeit, Leipzig.

<sup>2)</sup> Kun Huang, Physic. Rev. 70, 197 (1946).

$$b) v_k - 2\lambda < 0$$

$$\int_0^\infty dr_k r_k^{v_k-2\lambda} e^{-\kappa_k r_k} \int_0^k dr_j r_j^{v_j} e^{-\kappa_j r_j} \int_0^j dr_i r_i^{v_i+2\lambda} e^{-\kappa_i r_i} \quad (3)$$

$$= \frac{1}{(\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3)^{s+3}} \sum_{v=0}^\infty \sum_{\mu=0}^\infty \frac{(v_i + 2\lambda)! (v_i + v_j + 1 + 2\lambda + \mu)! (s + 2 + \mu + v)!}{(v_i + 1 + 2\lambda + \mu)! (v_i + v_j + 2 + 2\lambda + \mu + v)!}$$

$$\cdot \left( \frac{\kappa_i + \kappa_j}{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3} \right)^\mu \left( \frac{\kappa_i}{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3} \right)^v.$$

Die  $v_i$ ,  $v_j$  und  $v_k$  ergeben sich aus den  $u_1$ ,  $u_2$  und  $u_3$  und den bei der Entwicklung nach Kugelfunktionen und beim Ausmultiplizieren der  $r_{ik}^2$  folgenden Exponenten der  $r_i$ ,  $r_j$  und  $r_k$ .  $\lambda$  ist die Laufzahl, die sich bei der Entwicklung nach Kugelfunktionen ergibt. Es ist  $v_1 + v_2 + v_3 = s$  gesetzt worden. Daß gliedweise integriert werden konnte, läßt sich zeigen.

Die Struktur der Doppelreihen (2) und (3) gestattet, zuerst über  $\lambda$  zu summieren. Dabei kann man sich die Struktur der Koeffizienten zunutze machen und ähnlich wie beim Horner'schen Schema vorgehen. Damit werden Multiplikationen erspart. Das Ergebnis sind sechs Doppelsummen der Form

$$\frac{1}{(\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3)^{s+3}} \sum_{v=0}^{\mu^*} \sum_{\mu=0}^{\mu^*-v} A_{\mu v}^P \left( \frac{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3}{\kappa_k} \right)^{v+1} \left( \frac{\kappa_i + \kappa_j + \kappa_k}{\kappa_i + \kappa_k} \right)^{\mu+1} \quad (4)$$

Analog geht man mit den Integralen (3) vor. Innerhalb einer Permutation kann man die Koeffizienten zu gleichen  $\mu$  und  $v$  summieren. Es läßt sich abschätzen, bei welchen  $\lambda$  abgebrochen werden darf, um den Genauigkeitsforderungen zu genügen. Mit Hilfe der geometrischen Reihe läßt sich bei gegebenen Parametern  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  und  $\kappa_3$  abschätzen, mit welchem maximalen  $\mu^*$  und  $v^*$  abgebrochen werden kann.

Das Verfahren wurde auf das Integral

$$\int \exp[-r_1 - \kappa(r_2 + r_3)] \cdot r_2 r_3 r_{12} r_{13} r_{23}^{-1} d\tau = 64\pi^3 f(x) \quad (5)$$

angewandt. Dabei wurde bis  $\lambda_{\max} = 4$  gegangen. Die erzielte relative Genauigkeit war etwa  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Die numerischen Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle

$\kappa$	$f(\kappa)$	$\delta^2 f$	$\kappa$	$f(\kappa)$	$\delta^2 f$
0,50	129832		0,65	13731,1	264,8
0,51	109403	3542	0,66	12068,5	223,5
0,52	92516,5	2875	0,67	10629,4	191,1
0,53	78504,8	2342,8	0,68	9381,42	163,2
0,54	66835,9	2915,4	0,69	8296,63	139,79
0,55	57082,4	1573,2	0,70	7351,63	120,04
0,56	48902,1	1296,4	0,71	6526,67	103,27
0,57	42018,2	1072,2	0,72	5804,98	89,10
0,58	36206,5	890,4	0,73	5172,39	76,99
0,59	31285,2	741,1	0,74	4616,79	66,68
0,60	27105,0	619,2	0,75	4127,87	57,89
0,61	23544,0	518,9	0,76	3696,84	50,34
0,62	20501,9	436,5	0,77	3316,15	43,87
0,63	17896,3	367,8	0,78	2979,33	38,31
0,64	15658,5	310,4	0,79	2680,82	33,50
			0,80	2415,81	29,3

Die Tafel ist mit der Everett-Laplaceschen Interpolationsformel in dritter Ordnung durchweg fünfstellig interpolierbar:

$$f(x) \approx u(\theta) = \theta f_1 + \binom{\theta+1}{3} \delta^2 f_1 + \bar{\theta} f_0 + \binom{\bar{\theta}+1}{3} \delta^2 f_0. \quad (6)$$

Darin ist

$$\theta = 100(x - x_0), \bar{\theta} = 1 - \theta, 0 \leq \theta \leq 1, \binom{\theta+1}{3} = -\frac{1}{6}(1 - \theta^2)\theta.$$

Als Beispiel wurde das bei einer Lithium-Berechnung mit dem Ansatz

$$\psi = \sum_{\text{perm.}} \pm e^{-a(r_1+r_2)} (1 + c r_{12}) r_3 e^{-b r_3} \alpha(1) \beta(2) \beta(3) \quad (7)$$

auftretende Integral

$$J = \iiint \exp[-2a r_1 - (a+b)(r_2+r_3)] \cdot r_2 r_3 r_{12} r_{13} r_{23}^{-1} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \quad (8)$$

mit Slaterschen Werten  $a = 2,7 a_B^{-1}$  und  $b = 0,65 a_B^{-1}$  ausgewertet. Der Wert dieses Integrals ist

$$\begin{aligned} J &= (2a)^{-12} \iiint \exp\left[-r'_1 - \frac{a+b}{2a}(r'_2+r'_3)\right] \cdot r'_2 r'_3 r'_{12} r'_{13} r'_{23}^{-1} d\tau'_1 d\tau'_2 d\tau'_3 \\ &= (2a)^{-12} \cdot 64 \pi^3 \cdot f\left(\frac{a+b}{2a}\right) \\ &= 0,065\,841 [a_B^{-12}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Für die Aufgabenstellung und die Betreuung bei der Anfertigung der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Kockel herzlich.

Leipzig, Karl-Marx-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1960.



## **Zum Mechanismus der kathodischen Teile einer Glimmentladung**

Von F. Wächter

Mit 8 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Im folgenden werden die mittlere Fallzeit und die Anzahl der Ladungsträger vor einer Kathode in Abhängigkeit vom Feldverlauf diskutiert. Dann wird an Hand einer elementaren Theorie der kathodischen Teile der Entladung gezeigt, daß aus Feldstärkemessungen auf den Plasmawirkungsgrad (Beitrag der Ionen des negativen Glimmlichtes zur Erhaltung der Entladung) geschlossen werden kann. Aus der Stationaritätsbedingung ergibt sich, daß dem Photoeffekt nicht der Hauptbeitrag zur Elektronenauslösung zugeschrieben werden kann.

### **1. Einleitung**

Die Kathode und der Fallraum einer Glimmentladung bilden eine Art Kondensator, dessen positiver Teil — der Fallraum — sich von der Kathode bis an den Glimmsaum erstreckt. Letzterer wird durch die positive Überschußladung gebildet, die die Kathode vollständig abschirmt.

Bei einer stationären Entladung herrscht dynamisches Gleichgewicht. Die Ionen fallen ständig auf die Kathode, werden aber in stets gleicher Zahl durch Elektronen und eventuell durch Ionenstöße, von neuem erzeugt.

Die im Fallraum entstehenden Elektronen laufen bis jenseits des Glimmsaumes und bilden dort auch Ladungsträger, von denen ein Teil in den Fallraum diffundiert und an den dort stattfindenden Prozessen teilnimmt.

Die  $M$ -Ladungsträger einer Lavine (Nachkommen eines aus der Kathode austretenden „Primärelektrons“), die im Fallraum entstehen, unterscheiden sich von den  $N$  im Glimmlicht entstandenen in folgendem:

a) Alle  $M$ -positiven Ionen gelangen praktisch zur Kathode, während von den  $N$ -Ionen aus dem Glimmlicht nur ein Bruchteil  $\nu N$  dahin gelangt.

b) Die  $M + 1$ -Elektronen entziehen dem Feld viel Energie, während die  $N$  aus dem Glimmlicht in Anbetracht der dort herrschenden Feldverhältnisse das nicht können.

Die zur Erhaltung der Entladung notwendigen Primärelektronen können durch Ionen, Photonen, metastabile Atome und auch durch schnell fliegende neutrale Teilchen aus der Kathode ausgelöst werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Lompe, R. Seeliger u. E. Wolter, Ann. Physik **36**, 9 (1939).

Die Ansichten über den quantitativen Beitrag jeder dieser Prozesse gehen auch heute noch recht weit auseinander. Besonders umstritten ist das Verhältnis des Beitrages der  $M$ - zu den  $\nu N$ -Ionen und das des Beitrages der Ionen zu dem der Photonen.

Da die  $\nu N$ -Ionen kaum direkt gemessen werden können — solche Messungen liegen auch heute noch nicht vor — findet man in der einschlägigen Literatur über die Größe dieses Betrages die widersprechensten Annahmen.

So setzt ein Teil der Autoren<sup>2)</sup>  $\nu N = 0$ , andere wieder nehmen  $\nu N \gg M$  an<sup>3)</sup>).

Es soll hier gezeigt werden, daß aus dem experimentell bestimmten Feldverlauf einer anomalen Glimmentladung auf die Zahl  $\nu N$  geschlossen und aus der Stromamplifikation bei einer Gegeneinanderstellung zweier identischer Entladungen auch der Beitrag der Photonen zur Aufrechterhaltung der Entladung ermittelt werden kann.

## 2. Zur Strom-Spannungscharakteristik

Wir betrachten zunächst den Fallraum und das negative Glimmlicht einer Entladung.

Wenn wir ein Koordinatensystem so anlegen, daß der Schnittpunkt der Achsen in die Mitte des Glimmsaumes (Abb. 1) und die  $x$ -Achse senkrecht auf die Kathode zu liegen kommt (Kathode befindet sich in der Entfernung  $d$ ),

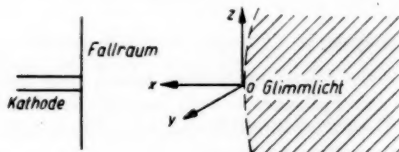


Abb. 1. Fallraum und Glimmlicht mit Koordinatensystem

so haben wir bei einer stationären Entladung, bei der eine seitliche Diffusion der Ladungsträger im Fallraum vernachlässigbar ist,

$$\frac{dj}{dt} = 0. \quad (1)$$

$$\frac{\partial j}{\partial y} = \frac{\partial j}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

$j$  ist die Stromdichte.

(1) Erlaubt es uns, die Existenz der verschiedenen Teile des Fallraumes und des negativen Glimmlichtes als gegeben zu betrachten, ohne uns mit deren Entstehung befassen zu müssen. Nach (2) haben wir es mit einem eindimensionalen Problem zu tun.

Es ist

$$j = j^-(x) + j^+(x) = \text{konst.}, \quad (3)$$

wo  $j^-$  die Elektronenstromdichte und  $j^+$  Ionenstromdichte bezeichnet.

An der Kathode gilt

$$j_k^+ = j_k^-(M + \nu N). \quad (4)$$

$\nu$  bedeutet, wie schon erwähnt, die Wahrscheinlichkeit, daß ein im negativen Glimmlicht gebildetes Ion in den Fallraum gelangt. (Der Index  $k$  soll sich immer auf die Kathode beziehen.) Aus (3) und (4) folgt:

$$j = j_k^+ \left( 1 + \frac{1}{M + \nu N} \right). \quad (3')$$

<sup>2)</sup> P. F. Little and A. v. Engel, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **224** 209 (1954).

<sup>3)</sup> O. Scherzer, Arch. Elektrotechn. **33**, 207 (1939).

<sup>4)</sup> R. Warren, Physic. Rev. **98**, 1650 (1955).

Bei Vernachlässigung der negativen Ladungsdichte im Fallraum bestimmt sich  $j_k^+$  aus der Poissonschen Gleichung zu

$$j_k^+ = -\frac{1}{4\pi} \left( \frac{dE}{dx} \right)_k v_k^+ = -\frac{E_k}{4\pi} \frac{v_k^+}{d'} \quad (5)$$

$v_k^+$  ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen an der Kathode.  $d'$  stellt eine Länge dar, die größer, gleich oder kleiner als die Fallraumdicke  $d$  sein kann, je nachdem der Verlauf des Feldes  $E$  konvex, linear oder konkav ist, wie in Abb. 2 schematisch gezeigt wird.  $d'$  ist der von der Kathode gemessene Abstand des Schnittpunktes der Tangente an die Kurve des Feldverlaufs in Kathodennähe mit der  $x$ -Achse.

(5) ist in soweit sinnvoll, als der erste Faktor  $-\frac{E_k}{4\pi} = \Delta N \cdot \varepsilon$  die Anzahl  $\Delta N$  der Ionen darstellt (multipliziert mit der Elementarladung  $\varepsilon$ ), die sich ständig im Raum über der Einheitsfläche der Kathode bis zum Glimmsaum befinden und die Kathode elektrisch abschirmen. Der zweite Faktor ist der reziproke Wert der mittleren Fallzeit dieser Ionen:  $\frac{v_k^+}{d} = \frac{1}{\Delta t}$ . Es ist:

$$\Delta t = \frac{1}{M + \nu N} \int_0^d t(x) n(x) dx,$$

wobei  $t(x)$  die Fallzeit eines Ions vom Entstehungsort  $P(x)$  im Fallraum oder vom Eintrittsort eines der  $\nu N$ -Ionen aus dem Glimmlicht in den Fallraum bis zur Kathode bedeutet.  $n(x) \cdot dx$  ist die Anzahl der von den Elektronen oder Ionen einer Lavine in der Schicht  $dx$  gebildeten Ionenpaare.

Die mittlere Fallzeit der auf die Kathode auftreffenden Ionen ist also gleich der Laufzeit, die ein Ion benötigen würde, um aus der Entfernung  $d'$  mit der mittleren Geschwindigkeit, die es an der Kathode erreicht, bis zur Kathode zu gelangen.

(3') ergibt mit (5)

$$j = - \left( 1 + \frac{1}{M + \nu N} \right) \frac{E_k}{4\pi} \frac{v_k^+}{d'} \quad (5')$$

Aus (5') läßt sich bei bekannten Feldverlauf (wenn also  $E_k$  und durch graphische Ableitung die Entfernung  $d'$  bekannt sind), die Wanderungsgeschwindigkeit  $v_k^+$  der Ionen an der Kathode bestimmen.

Aus (5') und der Abb. 1 ist ersichtlich, daß bei  $V = \text{konst.}$  ( $V$  ist der Kathodenfall) und  $d = \text{konst.}$ , die Stromstärke sehr stark von dem Feldverlauf abhängt, weil mit der Krümmung des Feldverlaufes sowohl  $E_k$  als auch  $d'$  und  $v_k^+$  sich ändern (mit anderen Worten ändern sich sowohl die Anzahl der am Entladungsprozeß teilnehmenden Ionen als auch die reziproke Fallzeit).

In vielen Fällen kann der Feldverlauf zwischen Kathode und negativem Glimmlicht als linear angesehen werden. Dann ist sowohl die ständig über

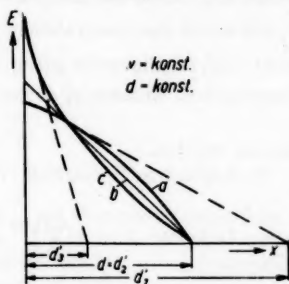


Abb. 2. Feldstärkeverlaufsmöglichkeiten (schematisch) bei  $V = \text{konst.}$  und  $d = \text{konst.}$  a) Konvexes Feld mit  $d' > d$ ; b) lineares Feld mit  $d' = d$ ; c) konkaves Feld mit  $d' < d$

der Einheitsfläche der Kathode sich befindende Anzahl der Ionen  $\Delta N = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{2V}{d}$ , als auch der mittlere Wert der reziproken Fallzeit  $\frac{1}{\Delta t} = \frac{v_k^+}{d}$ , umgekehrt proportional zu  $d$ . In einer anomalen, einfachen Glimmentladung kann im Gegensatz zur Hohlkathodenentladung, bei  $V = \text{konst.}$   $d$  nur durch Druckerhöhung verkleinert werden. Dabei bleibt  $p d = \text{konst.}$  Daraus folgt bei einer Drucksteigerung einerseits das Anwachsen von  $N$  und andererseits auch das von  $\frac{1}{\Delta t}$  und somit das quadratische Anwachsen von  $j$  mit  $p$ .  $v_k^+$  verändert sich dabei nicht. (5') ist allgemein gültig. Um hieraus zur Charakteristik  $j = f(V, p, \alpha, \dots)$  überzugehen, müssen  $v_k^+$  sowie  $E_k$  durch  $V$  mit Hilfe von

$$V = \int E dx \quad (6)$$

ersetzt werden.

In folgendem Spezialfall (7) kann man leicht zur Charakteristik kommen:

$$v = k \sqrt{E/p}, \quad (7)$$

Darin bedeuten  $k = a \left( \frac{\epsilon \lambda}{m} \right)^{1/2}$  und  $\alpha = \text{konst.}$ ;

$$\beta = 0.5^6 \quad (8)$$

$a = \text{Koeffizient}$ ,  $\lambda = \text{mittlere freie Weglänge der Ionen}$ ,  $m = \text{Masse der Ionen}$  ( $\alpha$  erster,  $\beta$  zweiter Townsend'scher Koeffizient).

In diesem Fall ist  $M = e^{\alpha d} - 1$ . Setzt man noch  $\nu N = \delta e^{\alpha d}$  ( $\delta$  ist der Scherzersche Plasmawirkungsgrad), so erhält man direkt aus der Poisson'schen Gleichung:

$$\frac{dE}{dx} = -4\pi \frac{j(x)}{v^+(x)},$$

worin  $j^+(x) = j \left( 1 - \frac{e^{-\alpha x}}{1 + \delta} \right)$  ist. Mit (7) erhält man daraus mit  $\lambda = \text{konst.}$

$$E(x) = - \left[ \frac{6\pi j p^{1/2}}{k} \right]^{2/3} \left[ x - \frac{1}{\alpha(1+\delta)} (1 - e^{-\alpha x}) \right]^{2/3}; \quad (9)$$

mit  $\frac{x}{d} = u$ ,  $\alpha d = a$  und  $1 + \delta = b$  wird aus (6) nach Einsetzen von (9):

$$V = \left[ \frac{6\pi j p^{1/2}}{k} \right]^{2/3} d^{5/3} \int_0^1 \left[ u - \frac{1}{ab} (1 - e^{-au}) \right]^{2/3} du, \quad (10)$$

und daraus folgt als Charakteristik (im Falle der o. a. Einschränkungen):

$$\frac{j}{p^2} = \frac{k}{6\pi} \frac{V^{3/2}}{(p d)^{5/3}} I^{-3/2},$$

wo

$$I = \int_0^1 \left[ u - \frac{1}{ab} (1 - e^{-au}) \right]^{2/3} du. \quad (11)$$

Indem man (9) durch (10) dividiert, folgt mit (11)

$$E(x) = - \frac{V}{I d} \left[ \frac{x}{d} - \frac{1}{\alpha d(1+\delta)} (1 - e^{-\alpha x}) \right]^{2/3}. \quad (12)$$

Hieraus ist ersichtlich, daß  $E(x)$  nur noch eine Funktion von  $V$ ,  $\alpha$ ,  $d$  und  $\delta$  ist. Im Gegensatz zu  $j$  hängt  $E(x)$  nicht von der Größe der Geschwindigkeit

<sup>5</sup>) M. J. Druyvesteyn u. F. M. Penning, *Rev. mod. Physics* **12**, 87 (1940).

<sup>6</sup>) H. Neu, *Z. Physik* **154**, 423 (1959).

der Ionen ab, sobald einmal die Gestalt der Funktion  $v$ , so wie oben durch (7), festgelegt ist.

### 3. Der Plasmawirkungsgrad

Aus (12) läßt sich  $d'$  berechnen, indem man setzt:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_k = \frac{E_k}{d'}$$

Man erhält für  $d'$

$$d' = \frac{3}{2} d \frac{1 + \delta - \frac{1}{\alpha d} (1 - e^{-\alpha d})}{1 + \delta - e^{-\alpha d}} \quad (13)$$

Daraus aber kann  $\delta$  bestimmt werden:

$$\delta = \frac{(1 - e^{-\alpha d}) \left( \frac{1,5}{\alpha d} + \frac{d'}{d} \right) - 1,5}{1,5 - \frac{d'}{d}} \quad (14)$$

Den Verlauf von  $\delta$  als Funktion von  $\alpha d$  mit  $\frac{d'}{d}$  als Parameter zeigt Abb. 3.

Man sieht, daß  $\delta$  mit wachsendem  $\frac{d'}{d}$  schnell wächst, um für  $\frac{d'}{d} = 1,5$  unendlich zu werden. Letzteres ist der Fall, wenn die Ionisierung im Fallraum neben der Diffusion der positiven Ladungsträger aus dem negativen Glimmlicht in den

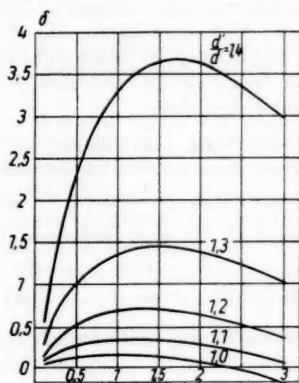


Abb. 3. Der Plasmawirkungsgrad  $\delta(\alpha d)$  nach (14) mit  $\frac{d'}{d}$  als Parameter berechnet

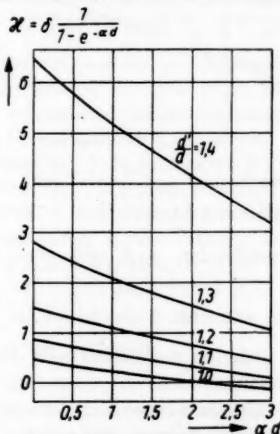


Abb. 4. Das Verhältnis  $x$  der aus dem Glimmlicht in den Fallraum diffundierten Ionen, zu den im Fallraum gebildeten, in Abhängigkeit des Feldstärkeverlaufs ( $d'/d$  als Parameter)

Fallraum vernachlässigt werden kann, d. h. wenn  $\nu N \gg M$ . Dann aber ist unter den gegebenen Voraussetzungen — insbesondere (7) — der Feldverlauf immer gleichartig, und zwar wird (11) mit  $I = \frac{3}{5}$  in diesem Fall:

$$E(x) = -\frac{5}{3} \frac{V}{d} \left( \frac{x}{d} \right)^{2/3}$$

Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß auch bei linear fallendem Feld ( $\frac{d'}{d} = 1$ ) noch Ionen aus dem Glimmlicht in den Dunkelraum gelangen. Allerdings beträgt der Höchstwert von  $\delta$  ungefähr 0,16, er liegt bei  $\alpha d \approx 1$ . Das Verhältnis der aus dem Glimmlicht stammenden zu den im Fallraum gebildeten Ionen,  $\kappa = \frac{vN}{M} = \frac{\delta}{1 - e^{-\alpha d}}$ , ist allerdings etwas größer. Es beträgt in diesem Fall 0,25. In Abb. 4 ist  $\kappa$  angegeben. Es weicht für kleine  $\alpha d$  von  $\delta$  ab und strebt mit wachsenden  $\alpha d$  auf  $\delta$  zu.

Bei  $d = 2,13$  kommen bei linearem Feld keine Ionen mehr aus dem Glimmlicht in den Dunkelraum.

Von da an kann das Feld nicht mehr linear sein, es sei denn, daß Ionen aus dem Randgebiet des Fallraumes in das negative Glimmlicht diffundieren. Für große  $\alpha d$  sind auch bei konvexem Feld  $\delta$  und  $\kappa$  klein.

In Abb. 5 ist  $\frac{d'}{d}$  für  $\delta = 0$  als Funktion von  $\alpha d$  dargestellt. Für  $\alpha d < 2,13$  ist  $\frac{d'}{d} < 1$  und fällt monoton mit fallendem  $\alpha d$ . Es folgt daraus, daß der Feldverlauf in diesem Fall um so konkaver ist, je kleiner  $\alpha d$  wird. In (11) muß also  $I^{-2/3}$  mit fallendem  $\alpha d$  wachsen.

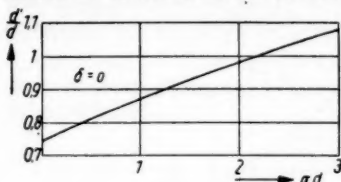


Abb. 5. Der Verlauf von  $\frac{d'}{d}$  als Funktion von  $\alpha d$  bei  $\delta = 0$

Gleichung (11) hätte auch erhalten werden können, indem man (7), (12) und (13) in (5') eingesetzt hätte. Die Klammer, die den Beitrag der Ionen und Elektronen zum Gesamtstrom bedeutet, hätte sich dann aufgehoben.

Gleichung (12) ist die in<sup>6)</sup> angegebene Strom-Spannungscharakteristik.

Es ist dabei  $I^{-3/2} = \left(\frac{5}{3}\right)^{3/2} R^{3/2}$ . Bei

kleiner werdenden  $\alpha d$  und  $\delta = 0$  wird  $I^{-3/2}$  aus mehreren Gründen wachsen:

a) Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, fällt  $\frac{d'}{d}$  mit  $\alpha d$  (bei  $\delta = 0$ ). Das bedingt aus drei Gründen ein Anwachsen des Ionenstromes, weil nämlich  $E_k$ ,  $v_k^+$  und  $1/d'$  wachsen;

b) Bei kleiner werdendem  $\alpha d$  wird der Beitrag der Elektronen zum Gesamtstrom schnell ansteigen. Er ist bei  $\alpha d \approx 0,7$  schon ebenso groß wie der Ionenstrom.

Eine nicht mehr vernachlässigbare Elektronendichte im Fallraum würde, wie man sich in diesem Fall an Hand der Poissonsgleichung leicht überzeugen kann, ein vom  $I^{-3/2}$ -Verlauf abweichendes, weiteres Ansteigen des Stromes bedeuten.

#### 4. Bestimmung von $\delta$ mit Hilfe der Feldmessungen von Warren

Aus Gleichung (13) folgt, daß  $\delta$  bestimmt werden kann, wenn  $d'$  bekannt ist. Warren<sup>4)</sup> hat den Feldverlauf zwischen Glimmlicht und Kathode in einer Reihe von Gasen für verschiedene  $V$  und  $p$  bestimmt. Mit Hilfe dieses

Feldverlaufes kann  $\frac{d'}{d}$  durch graphische Methoden festgelegt werden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für Helium bei  $p = 1 \text{ mm Hg}$  angegeben.

Tabelle 1  
Helium,  $p = 1 \text{ mm Hg}$ ;  $0,9 \leq \alpha d \leq 1,5$

$I_m A$	10	5	2	1	0,5	0,2
$\frac{d'}{d}$	1,25	1,30	1,26	1,22	1,22	1,2
$\delta$	0,93	1,34	1,0	0,77	0,77	0,69
$\kappa$	1,46	2,1	1,57	1,2	1,2	1,08

$\alpha d$  befindet sich zwischen den angegebenen Grenzwerten. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, ändert sich  $\delta$  innerhalb dieses Intervalls nur sehr wenig. Wie aus Tabelle 1 folgt, ist  $M$  bei größeren Fallraumpotentialen etwas kleiner als  $\nu N$ ; bei kleineren sind sie einander gleich. Noch kleinere  $\delta$ -Werte folgen aus Abb. 2 (Warren) für  $p = 0,3 \text{ mm Hg}$ .

Bei Argon (Abb. 13, Warren) mit  $p = 0,3 \text{ mm Hg}$ , erhält man für alle Feldverläufe  $\frac{d'}{d} \approx 1,2$ . Mit  $2 \leq \alpha d \leq 3$  ergibt sich  $0,4 < \delta < 0,6$  und ein ungefähr gleich großes  $\kappa$ . Im Argon ist also der relative Beitrag der Ionen des negativen Glimmlichtes zur Entladung kleiner als bei Helium. Bei höheren Spannungen und kleineren Drucken ist, wie aus Abb. 13 und 14 folgt,  $\frac{d'}{d} \approx 1$ , und damit ergibt sich mit Berücksichtigung der Größe von  $\alpha d$  ein vernachlässigbares  $\delta$ .

Bei  $\text{H}_2$  ist die Lage ungefähr die gleiche wie bei He und bei  $\text{N}_2$  wie bei Ar.

Die Abb. 3, 6, 9, 12, 15 (Warren) zeigen eine große Krümmung nach unten, die mit dem vorher entwickelten Schema nicht in Einklang gebracht werden kann, es sei denn, daß  $k$  mit wachsendem Feld sehr rasch fällt. Wahrscheinlich aber ist — wenn man die großen  $E(p)$ -Werte in Betracht zieht —, daß  $\beta \neq 0$ . In diesem Fall aber wird das Feld infolge der erhöhten Zahl der in Kathodennähe gebildeten Ionen auch tatsächlich solche Formen annehmen.  $\beta \neq 0$  wird durch Vergrößern von  $E_k$  und durch Verkleinern von  $d'$  eine zusätzliche Stromverstärkung herbeiführen. (5') gilt auch für  $\beta \neq 0$ .

### 5. Die Energiebilanz im Fallraum

Entsteht in einem Punkt  $P(x)$  des Fallraumes ein Ionenpaar, so wird es, bis das positive Ion zur Kathode und das Elektron an den Glimmsaum kommt, dem Feld — ganz gleich wo  $P$  liegt und welches die jeweilige Bewegungsform der beiden Ladungsträger ist — jedesmal die Energie  $\varepsilon V$  entziehen. Die Gesamtenergie, die eine Lavine (Primärelektron, Sekundärelektronen, Ionen aus dem Fallraum und solche die dahin diffundieren) aus dem Felde entnimmt, beträgt:

$$\mathfrak{E} = (1 + M + \nu N) \varepsilon V. \quad (15)$$

Im Falle (8) lautet (15)  $\mathfrak{E} = (1 + \delta) e^{\alpha d} \varepsilon V$ . Davon entfällt ein Teil  $\mathfrak{E}_1$  auf die Elektronen und der andere  $\mathfrak{E}_2$  auf die Ionen. Für die Energie der Elektronen erhält man:

$$\mathfrak{E}_1 = \varepsilon \left[ V + \int_0^d \alpha e^{\alpha(d-x)} \int_0^x E(y) dy dx \right].$$



Der erste Term bedeutet die Energie des Primärelektrons. Wenn wir annehmen, daß das Feld absolut genommen ungefähr linear abfällt, so ergibt sich als Gesamtenergie der Elektronen einer Lavine:

$$\mathfrak{E}_1 = \varepsilon V e^{\alpha d} \left[ \frac{2}{(\alpha d)^2} - \frac{e^{-\alpha d}}{\alpha d} \left( \frac{1}{\alpha d} + 2 \right) \right] = \varepsilon V e^{\alpha d} \varphi(\alpha d) \quad (16)$$

Ist das Feld nach unten gekrümmt, so wird  $\mathfrak{E}_1$  kleiner, ist es nach oben gekrümmt, so wird es etwas größer als nach (16) sein. Die Abweichungen werden aber klein bleiben.

In Abb. 6 sind neben  $\mathfrak{E}_1$  und  $\mathfrak{E}_2$  sowohl  $e^{\alpha d} \varphi(\alpha d)$  als auch  $\varphi(\alpha d)$  graphisch dargestellt.  $E_1$  wächst mit  $\alpha d$ . Die Fallraumdicke wird bei  $\beta = 0$  so groß sein, daß die von den Elektronen dem Feld entzogene Energie gerade für die Bildung eines neuen Primärelektrons ausreicht.

$\varepsilon V \varphi(\alpha d)$  ist die Energie, die im Mittel einem Elektron zukommt. Sie fällt mit wachsendem  $\alpha d$ .  $\varphi(\alpha d)$  stellt den Bruchteil der Gesamtenergie dar, welche bei  $\delta = 0$  den Elektronen zukommt. Im allgemeinen beträgt dieser Bruchteil  $\frac{\varphi(\alpha d)}{1 + \delta}$ . Wenn wir annehmen, daß nur die Elektronen zur Erzeugung der Strahlung und Ionisierung beitragen, so folgt, daß eine Entladung in diesem Sinne um so unrentabler ist, je größer  $\alpha d$  und auch  $\delta$  sind. Aus (16) kann bei bekanntem mittleren Ionisierungsaufwand  $W$ ,  $N$  berechnet werden:

$$N = \mathfrak{E}_1 / W - e^{\alpha d} + 1.$$

$\mathfrak{E}_2$  aus Abb. 6 ist die Energie, die die Ionen im Fallraum dem Feld bei  $\delta = 0$  entziehen. Für  $\delta \neq 0$  beträgt sie

$$\mathfrak{E}'_2 = \mathfrak{E}_2 \frac{1 + \delta - \varphi}{1 - \varphi}.$$

## 6. Zur Stationaritätsbedingung

Bezeichnen wir den in der Zeiteinheit aus der Kathode ausgelösten Bruchteil der Primärelektronen durch Ionenbombardement mit  $\bar{j}_L = \bar{I} \bar{j}_k$  (Kathodenoberfläche als Einheit), den durch Photoneinwirkung entstandenen mit  $\bar{j}_L = L \bar{j}_k$ , den durch metastabile Atome erzeugten mit  $\bar{j}_L = \mu \bar{j}_k$ , und den durch schnelle Teilchen gebildeten Bruchteil mit  $\bar{j}_N = N \bar{j}_k$ , so ergibt sich aus (1)

$$\bar{j}_k = \bar{j}_k (\bar{I} + L + \mu + N)$$

oder

$$\bar{I} + L + \mu + N = 1 \quad (17)$$

als Stationaritätsbedingung<sup>1)</sup>. Im Falle (8) ist  $\bar{I} = \gamma [e^{\alpha d}(1 + \delta) - 1]$ , und  $\gamma$  ist der Kathodenwirkungsgrad der Ionen. Setzen wir die durch eine Lavine

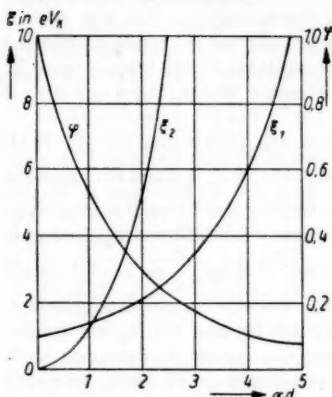


Abb. 6. Energiekurve.  $\mathfrak{E}_1(\alpha d)$  ist die Energie, die den Elektronen einer Lavine zukommt;  $\mathfrak{E}_2(\alpha d)$  desgl. für die Ionen aus dem Fallraum.  $\varphi(\alpha d)$  stellt den Bruchteil der Gesamtenergie dar, die bei  $\delta = 0$  den Elektronen zukommt.  $\varepsilon V \varphi(\alpha d)$  ist die Energie, die im Mittel ein Elektron des Fallraumes bei  $\delta = 0$  erreicht

entstehende Anzahl der Photonen  $n$  proportional der Energie der Elektronen dieser Lavine, so ist

$$L = \omega f n = \omega f b' \mathcal{E}_1 = \omega f b \varphi(\alpha d) e^{\alpha d} = f x e^{\alpha d},$$

wobei  $\omega$  den mittleren Kathodenwirkungsgrad der Photonen bezeichnet und  $f$  den mittleren Raumwinkel, unter dem vom Entstehungsort der Photonen aus die Kathode erscheint. Für die metastabilen Atome kann ein entsprechender Ansatz gemacht werden:  $\mu = y e^{\alpha d}$ . Damit folgt aus (17) im Falle von (8)

$$p d = \frac{1}{\alpha_0} \ln \frac{1 + \gamma - N}{\gamma(1 + \delta) + f x + y}. \quad (17')$$

Die verschiedenen Theorien des Kathodenfalles sind in der Gleichung (17) enthalten.

Der Großteil der Autoren macht die Annahme  $\Gamma = 1$  und damit  $L = \mu = N = 0^7$ . Weiter wird  $\delta \ll 1$  (Rogowskientladung) oder  $\delta \gg 1$  (Scherzerentladung) gesetzt. Daß  $\delta$  im allgemeinen von der Größenordnung eins ist, wurde im Vorhergehenden gezeigt. Die kleine Trägerzahl, die infolgedessen in einer Lavine bei hohem Potentialgefälle nötig ist, kann durch  $\beta \neq 0$  und eine entsprechend größere Elektronenemission aus Glimmentladungen (durch Oberflächeneffekte), wie sie bei sonst gleichen Bedingungen außerhalb von Glimmentladungen auch erhalten wurde, erklärt werden.

Little und v. Engel wieder setzen  $L = 1$  und damit  $\Gamma = 0$ . Dabei nahmen sie an, daß nicht bis zum Glimmsaum Elektronen erzeugt werden, die ihrerseits wirkungsfähige Photonen bilden können, sondern nur bis zu einem Punkt  $P(x)$  im Fallraum, der sich rein geometrisch folgendermaßen ergibt: Da das Feld stets als linear fallend angenommen wird, hat der Potentialverlauf im Dunkelraum die bekannte Parabelform:  $V(x) = V \left( \frac{x}{d} \right)^2$ , wenn man das Potential der Kathode  $V$  und das des Glimmsaumes Null setzt. Dazu wird noch für jeden Kathodenfall die gleiche Konstante  $\alpha$  angenommen. Infolgedessen werden alle  $V(x)$  durch den Punkt  $P(x)$  gehen, bis zu welchem in einer Lavine immer dieselbe Anzahl wirkungsfähiger Elektronen erzeugt wird (siehe Abb. 7). Der Berührungspunkt (Scheitel) der Parabel mit der  $X$ -Achse ergibt  $d$ , die Länge des Fallraumes. Je kleiner der Kathodenfall  $V$  ist, desto größer muß  $d$  sein (Abb. 7). Aus der Bedingung, daß  $V(x)$  durch  $P$  geht, erhält man

$$d = \frac{d_0}{1 - \sqrt{V_0/V}}. \quad (18)$$

Die beiden Parameter  $V_0$  und  $d_0$  können dann so bestimmt werden, daß  $d = d(V)$  sich möglichst eng an die experimentell ermittelte Kurve anschmiegt.

<sup>7)</sup> Siehe so z. B. <sup>3)</sup> <sup>4)</sup> <sup>6)</sup>.

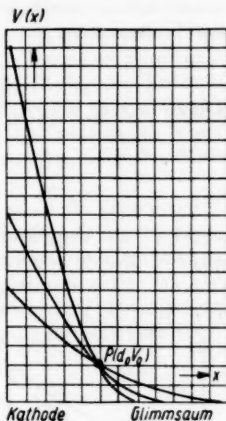


Abb. 7. Schematischer Verlauf des Potentials für verschiedene Kathodenfallwerte, wenn zur Unterhaltung der Entladung in einer Elektronenlavine stets dieselbe Anzahl wirkungsfähiger Elektronen (bei linear fallendem Feld und bei konstantem, von der Größe des Kathodenfalles unabhängigem  $\alpha$ ) notwendig ist

Aus der Stationaritätsbedingung (17) erhält man im Falle Little-Engel:

$$d_0 = \frac{1}{\alpha_0 p} \ln \frac{1}{f\bar{x}}, \quad (19)$$

wobei  $\bar{x}$  von  $V$ ,  $f\bar{x}$  aber nicht mehr von  $V$  abhängen, und für ein gegebenes Gas und eine gegebene Kathode eine Konstante sein soll. So beträgt zum Beispiel für  $N_2$  nach Little-von Engel:  $f\bar{x} = 0,44$ .

Diese Voraussetzungen werden aber vom Experiment nicht bestätigt. Setzt man nämlich einer gegebenen Kathode eine zweite, gleiche im Abstand  $a$  gegenüber, so kann man bei einem entsprechenden Druck  $p$  zwei voneinander getrennte Entladungen erhalten, die sich nur durch ihre Photonen gegenseitig beeinflussen. Infolgedessen tritt eine Stromamplifikation ein, aus der auf die Größe dieser Beeinflussung geschlossen werden kann. Wesentlich dabei ist, daß sich die beiden Glimmlichter nicht durchdringen, denn sonst könnte die Amplifikation auch durch andere Faktoren hervorgerufen werden. Bedeutet  $I_1$  die Stromstärke einer allein brennenden Kathode und  $I_2$  die einer Kathode, wenn auch die zweite brennt, so erhält man nämlich aus (11) unter den gemachten Voraussetzungen:  $\alpha = \text{konst.}$  und  $E$  linear fallend:

$$q = \frac{I_2}{I_1} = \left( \frac{d_1}{d_2} \right)^{5/2}.$$

Setzen wir  $d_1$  und  $d_2$  aus (19) ein, so folgt:

$$q = \left( \frac{\ln \frac{1}{f\bar{x}}}{\ln \frac{1}{(f+f')\bar{x}'}} \right)^{5/2},$$

wobei  $f'$  der Vergrößerung des Raumwinkels durch die Doppelkathode entspricht. Bei  $f' = 0,9f$  erhält man für  $q_N$ , mit  $f\bar{x} = 0,44$  schon einen Wert von 45. Eine derartige Stromamplifikation vor Durchdringung der beiden

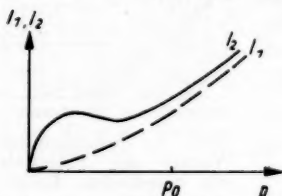


Abb. 8. Stromstärkeverlauf einer einfachen Kathode und einer Hohlkathode (Doppelkathode) als Funktionen des Druckes  $p$ . Bis zu  $p_0$  wirken die beiden sich gegenüberliegenden Kathoden nur durch ihre Photonen aufeinander ein

negativen Glimmlichter, also vor Eintritt des sogenannten Hohlkathodeneffektes, ist weder von Little und v. Engel noch von Güntherschulze<sup>8)</sup> beobachtet worden.  $q$  ist für die besprochenen  $p$ -Werte sehr wenig von 1 verschieden, wie dieses schematisch aus Abb. 8 zu ersehen ist. Alle experimentellen Bestimmungen von  $I_1$  und  $I_2$  zeigen aber das entsprechende Verhalten. Dementsprechend klein ist auch der Beitrag der Photonen zur Elektronenauslösung. Bei anderen Gasen ist die Lage etwa dieselbe. Man vergleiche dazu nur die Kurven von Güntherschulze<sup>8)</sup>, wo  $I_1$  und  $I_2$  bei großen Drucken nahe aneinander und parallel verlaufen (schematisch in Abb. 8) oder aber die entsprechenden  $q$ -Werte<sup>9)</sup>.

Direkte Messungen von  $f\bar{x}$  sind nur in Hg-Dämpfen<sup>10)</sup> ausgeführt worden. Auch aus diesen Bestimmungen ist zu schließen, daß der Photoeffekt in Glimm-

<sup>8)</sup> A. Güntherschulze, Z. techn. Physik **11**, 49 (1930).

<sup>9)</sup> Handb. d. Phys., Bd. 22, S. 97, (1956).

<sup>10)</sup> E. Badareu u. F. Wächter, Über den Beitrag der Photonen zur Elektronenauslösung aus der Kathode in einer Glimmentladung in Hg-Dämpfen (im Druck).

entladungen in kleinerem Maße als die Kathodenwirkung der Ionen zur Elektronenbefreiung beiträgt.

In (17') ist kaum einer der Parameter unter den Bedingungen einer Glimmentladung bekannt.

Meiner Ansicht nach, kann  $N$  vernachlässigt werden; auch  $y$  ist unbedeutend. Die größte Bedeutung kommt dem gesamten Ionenwirkungsgrad  $\gamma(1 + \delta)$  zu. (17') ist nur gültig bei Vernachlässigung der Trägerbildung durch Ionen, also für relativ kleine Spannungen.

## 7. Schlußfolgerungen

Aus der Analyse der von Warren experimentell bestimmten Feldverläufe können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Bei den meisten Entladungen diffundiert ein Teil der im Glimmlicht gebildeten Ionen in den Fallraum. Dieser Anteil ist um so größer, je konvexer gekrümmt der Verlauf des Feldes ist.

2. Aus keinem der experimentell untersuchten Feldverläufe folgt, daß  $M$  neben  $\nu N$  zu vernachlässigen ist.  $M$  und  $\nu N$  sind in günstigsten Fällen von derselben Größenordnung, auch wenn  $N \gg M$  ist. Daraus ist zu schließen, daß dem Fallraum die größte Bedeutung bei der Erhaltung der Entladung zukommt und daß in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Güntherschulze nur ein kleiner Teil der im negativen Glimmlicht gebildeten Ionen in den Fallraum diffundiert. Dieser Teil wird natürlich aus der Nähe des Glimmsaumes stammen.

3. Wenn  $V$  von der Größenordnung  $10 V_{\text{norm}}$  ist, sind die gegebenen Voraussetzungen ( $\alpha = \text{konst.}$ ,  $\beta = 0$ ) nicht mehr erfüllt. Der Feldverlauf zeigt eine große Konkavität, die nur zu deuten ist, wenn man annimmt, daß  $\beta \neq 0$ . Dabei kann jedoch  $\alpha = \text{konst.}$  bleiben.

Es sei noch bemerkt, daß die aus Tabelle 1 in Gleichung (12) eingesetzten Werte Feldverläufe ergeben, die sich praktisch vollständig mit den von Warren experimentell bestimmten decken.

Bukarest, Fac. Matematica si Fizica.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1960.

# **Elektronen- und Gastemperatur in der positiven Säule der stromstarken Glimmentladung bei Atmosphärendruck**

Von Helmut Prinzler

Mit 15 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Es werden Messungen der Elektronen- und der Gastemperatur sowie des Gradienten und der Stromdichte in der positiven Säule einer Gleichstromglimmentladung im Strombereich  $I = 50 \dots 400$  mA beschrieben.

Die Bestimmung der Elektronentemperatur erfolgt aus dem Rauschen der Entladung bei 20 cm. Die Entladung brennt in der Achse eines zylindrischen Hohlraumresonators, der in der  $E_{010}$ -Welle erregt wird und dessen Rauschtemperatur mit einem Spezialempfänger gemessen wird. Die Aufteilung in thermisches Rauschen und Schrotrauschen ergibt Werte für die Elektronentemperatur, die zwischen 14000 und 22000 °K variieren.

Für die in Stickstoff brennende Entladung konnte aus der Intensitätsverteilung der Rotationslinien der Elektronenbande bei  $\lambda = 3371$  Å die Gastemperatur bestimmt werden; sie steigt von etwa 4000 °K bei kleinen Strömen auf etwa 7000 °K bei hohen Strömen an.

In der Entladung liegt also eine erhebliche Abweichung vom thermischen Gleichgewicht vor.

Unter Annahme Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen kann das Verhältnis aus der im Plasma zirkulierenden Leistung zur aus dem angelegten Felde zugeführten Leistung berechnet werden; dieses Verhältnis variiert mit dem Gradienten und ist jedenfalls kleiner als 100. Im thermischen Gleichgewicht dagegen erwartet man nach Weizel und Rompe Werte zwischen  $10^4$  und  $10^6$ .

## **1. Einleitung und Problemstellung**

Gleichstromglimmentladungen bei Atmosphärendruck sind schon längere Zeit bekannt. Thoma und Heer<sup>1)</sup> beschreiben eine solche Entladung, die zwischen Kupferelektroden in Luft brennt. Sie geben Säulengradienten von etwa 200 V/cm bei 0,2 A Entladungsstrom an; die Säulenstromdichte wird mit etwa 10 A/cm<sup>2</sup> genannt. Dabei war die Entladung kontrahiert, der hell leuchtende Kern hatte etwa 2 mm Durchmesser.

Eine ganz ähnliche Entladung beschreiben Gambling und Edels<sup>2)</sup>. Sie geben Gradienten zwischen 400 V/cm für 100 mA und 200 V/cm für 200 mA Ent-

<sup>1)</sup> Thoma u. Heer, Z. techn. Physik 1932, S. 464.

<sup>2)</sup> Gambling u. Edels, Brit. Journ. Appl. Phys. 5 (1954), S. 36.

ladungstrom an, die Stromdichten in der positiven Säule liegen bei 50 bis 90 A/cm<sup>2</sup>.

Bei beiden Entladungen erfolgte bei Strömen über 0,3 ... 0,5 A Umschlag in den Lichtbogen, der durch sprunghaftes Abnehmen der Brennspannung der Entladung um etwa 300 V und charakteristische Veränderungen an der Kathodenseite gekennzeichnet war. Im Falle der Glimmentladung sah der Kathodenfleck blau aus und war einige mm<sup>2</sup> groß, bei der Bogenentladung war er punktförmig und grün.

Andererseits liegen schon von Grotrian<sup>3)</sup> Messungen an stromschwachen Gleichstromlichtbögen vor, die bei Atmosphärendruck in einem senkrechten Glasrohr brannten und durch einen Luftwirbel stabilisiert wurden. Die Angaben für Gradient und Stromdichte stimmen nahe überein mit den in <sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> genannten Werten.

In einer Arbeit über die Elektronentemperatur in der hochfrequenten Fackelentladung hat Mollwo<sup>4)</sup> gezeigt, daß diese Entladung im wesentlichen einer Gleichstromglimmentladung bei Atmosphärendruck gleicht; Elektronen- und Gastemperatur der Fackelentladung in Stickstoff wurden zu 14000 °K und 4000 °K bestimmt. In der Fackelentladung ist also eine erhebliche Abweichung vom thermischen Gleichgewicht vorhanden.

Alle diese genannten und ähnliche<sup>5) 6)</sup> Entladungen nehmen eine Mittelstellung zwischen der regulären Glimmentladung und dem stromstarken Lichtbogen ein; demzufolge interessieren Fragen nach charakteristischen Größen, die über den Entladungsmechanismus Auskunft geben.

## 2. Die untersuchte Entladung

Die Entladung brennt vertikal in einem Quarzglasröhrchen von 10 mm lichter Weite zwischen zwei Elektroden aus 5 mm Rundkupfer, die an ihren Enden zu einem Kegelstumpf von etwa 3 mm Durchmesser abgedreht sind. Die untere Elektrode (Kathode) ist wassergekühlt, die obere luftgekühlt und durch ein geeichtes Gewinde verstellbar; der Kathoden-Anodenabstand kann so zwischen 0 und 5 cm eingestellt werden. Außerdem kann zum Zünden der Entladung die Anode federnd in axialer Richtung bis zur Berührung mit der Kathode verschoben werden. Durch vier tangential in der Nähe der Kathode angeordnete Düsen wird ein aufsteigender Gaswirbel erzeugt, welcher die Entladung in der Achse des Glasröhrchens brennen läßt (W. Grotrian<sup>3)</sup>, A. v. Engel<sup>5)</sup>). Die Gase für die Untersuchung wurden aus Stahlflaschen entnommen, für die Versuche in Luft wurde diese von einer kleinen Drehschieberpumpe geliefert. Durch ein geeichtes Manometer und Blende konnte die Gaszufuhr eingestellt werden, im allgemeinen wurde mit 5 bis 10 l/min gearbeitet. Diese Gasmenge war nur so groß, daß die Entladung sicher stabilisiert wurde.

Stromquelle war ein großer Regelgleichrichter, dessen Klemmspannung zwischen 0 und 6 kV bei max. 1,5 A variiert werden kann. Als Vorwiderstand wurde eine Kaskade von 100 hochbelastbaren 1 k Ohm-Widerständen verwendet, die gruppenweise sowohl in Serie als auch parallel geschaltet werden können. Es wurde bei gegebenem Entladungsstrom immer mit möglichst

<sup>3)</sup> W. Grotrian, Ann. Physik Bd. 47 (1915), S. 141-196.

<sup>4)</sup> L. Mollwo, Ann. Physik, 7. Folge Bd. 2, Heft 3-4 (1958).

<sup>5)</sup> A. v. Engel, Z. techn. Physik 10, 505 (1929).

<sup>6)</sup> A. v. Engel, R. Seeliger u. M. Steenbeck, Z. Physik 85, 144 (1933).



großem Vorwiderstand gearbeitet, dadurch erreicht man ein sehr ruhiges Brennen der Entladung.

An der Kathode der Entladung ist ein blauer, scharf umgrenzter Fleck von wenigen  $\text{mm}^2$  zu erkennen, dessen Größe mit der Entladungsstromstärke wächst. Diesem Fleck folgt ein Dunkelraum von wenigen Zehntel mm Ausdehnung, an den sich die positive Säule anschließt, die bis zum punktförmigen Anodenansatz reicht. In Luft sieht die Säule rötlich, in Stickstoff rot-violett und in  $\text{CO}_2$  und Argon weiß aus. Die Säule ist von einer Aureole umgeben, die in Luft gelblich rosa, in Stickstoff schwach violett und in  $\text{CO}_2$  und Argon bläulich erscheint.

Mit bloßem Auge erkennt man bei der Argonentladung ein ganzes Büschel von dünnen Entladungskernen; in Wirklichkeit existiert aber nur ein Kanal, der sich mit großer Geschwindigkeit hin- und her bewegt. Das folgt aus photographischen Aufnahmen mit kürzester Belichtungszeit.

Erhöht man den Strom über etwa 400 mA hinaus, so erfolgt ein Umschlagen in die Bogenentladung unter ähnlichen Erscheinungen wie oben beschrieben.

### 3. Gleichstrommessungen an der Entladung

#### a) Gradient

Es wurden die Strom-Spannungscharakteristiken mit variablem Elektrodenabstand aufgenommen, aus welchen Gradient und Summe der Elektrodenfälle ermittelt werden können. Tab. 1 und Abb. 1 zeigen die gewonnenen Ergebnisse.

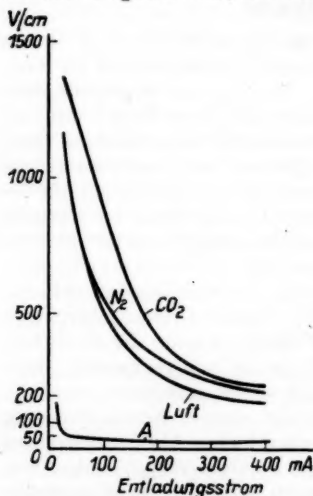


Abb. 1. Gradienten der Entladung als Funktion der Stromstärke

Tabelle 1

Gas	$U_{\text{Kath}} + U_{\text{Anode}}$
Argon	240 V
Stickstoff	280 V
Luft	350 V
$\text{CO}_2$	430 V

#### b) Stromdichte und Kanaldurchmesser

Die Stromdichte wurde aus dem Durchmesser des Entladungskanals ermittelt unter der Annahme, daß der Strom gleichmäßig über den Kanalquerschnitt verteilt ist und die Aureole nicht leitet. Der Kanaldurchmesser wurde photometrisch ermittelt als der Durchmesser, bei dem die Schwärzung des photographischen Negatives der Entladung um 0,301 bzw. 0,476 Schwärzungseinheiten unter der maximalen Schwärzung lag (Rückgang der Strahlungsintensität auf

1/2 bzw. 1/3 der maximalen). Nur bei der Entladung in Luft waren die so ermittelten Kanaldurchmesser etwas verschieden voneinander (siehe Abb. 2).



Bei  $\text{CO}_2$  war unterhalb 100 mA ein ziemlich diffuser Entladungskanal zu erkennen, der auch nur schwach leuchtete. Beim Erhöhen der Stromstärke kontrahierte dieser Kanal dann zu einem ganz scharf begrenzten, weiß leuchtenden Strompfad.

Die aus diesen Durchmessern ermittelten Stromdichten zeigt Abb. 3; für Stickstoff und Luft steigt  $j$  mit dem Entladungsstrom, während  $j$  für Argon

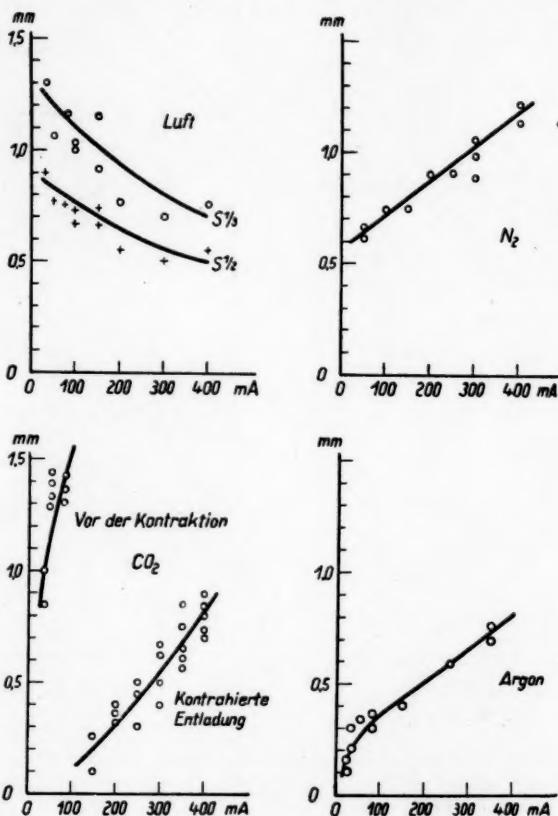


Abb. 2. Durchmesser des Entladungskerns als Funktion der Stromstärke der Entladung

nahezu unabhängig von Strom ist und für die kontrahierte  $\text{CO}_2$ -Entladung sogar fällt.

Im nicht kontrahierten Fall liegt die Stromdichte beträchtlich tiefer. In Abb. 3 mit eingetragen sind einige Werte, wie sie in den bereits zitierten Arbeiten veröffentlicht wurden.

## c) Leitfähigkeit

Abb. 4 zeigt die aus  $\sigma = \frac{j}{E}$  berechnete Gleichstromleitfähigkeit, die den gleichen Verlauf wie die Stromdichte zeigt.

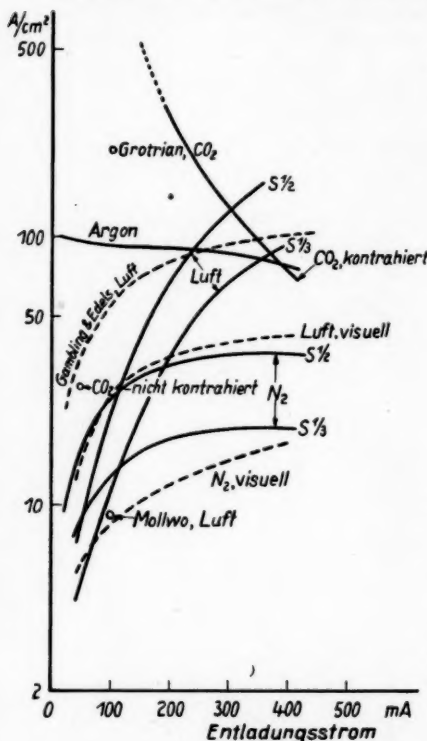


Abb. 3. Säulenstromdichten in der Entladung

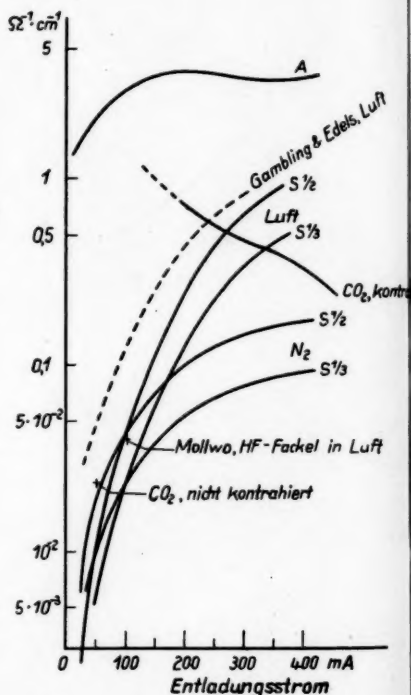


Abb. 4. Leitfähigkeit des Säulenplasmas

## 4. Zur Bestimmung der Elektronentemperatur aus dem Rauschen

Seit etwa 15 Jahren benutzt man Gasentladungsröhren als Rauschquellen im dm- und cm-Gebiet. Dabei wurde von mehreren Autoren Übereinstimmung zwischen gemessener Rauschtemperatur und der Elektronentemperatur der Entladung festgestellt (van der Ziel<sup>7)</sup>). Da es sich zumeist um Niederdruck-Edelgasentladungen handelte, war die Elektronentemperatur etwa aus Sondenmessungen bekannt. Mollwo<sup>4)</sup> geht den umgekehrten Weg und bestimmt die Elektronentemperatur aus dem Rauschen der Entladung. Dabei ist es wichtig, die Meßfrequenz genügend hoch zu wählen, um makroskopische Effekte (etwa kleine Stromschwankungen während des Betriebes, Kipperscheinungen o. ä.)

<sup>7)</sup> van der Ziel, Noise, Kap. 7, Ziff. 2b, dort Literatur.

nicht mit zu erfassen. Dann verbleiben als Rauschen nur auf Elementarprozesse zurückzuführende Erscheinungen, die man berechnen kann.

Für das Rauschen eines Elektronengases haben Parzen und Goldstein<sup>8)</sup> eine Formel abgeleitet, in der neben dem Beitrag der thermischen Elektronenbewegung der ihrer Driftbewegung im angelegten äußeren Feld erscheint:

$$T' = T_e + \frac{P_0 \cdot \tau_0}{k \cdot N_e \cdot V} \cos^2 \vartheta \left( 1 + \frac{2}{1 + (\omega \tau_0)^2} \right) \quad (1)$$

$T'$  = Rauschtemperatur des Elek-  $P_0$ : im Volumen  $V$  umgesetzte Gleichstromleistung  
tronengases

$T_e$  = Elektronentemperatur

$\tau_0$ : mittlere Stoßzeit

$k$ : Boltzmann-Konstante

$N_e$ : Elektronendichte

$\vartheta$ : Winkel zwischen Feldstärke in der Entladung und dem Auskoppelfeld

$\omega$ : Meßfrequenz

Bei der Ableitung mußten folgende Annahmen gemacht werden:

a) Der von einem Elektron zwischen zwei Zusammenstößen mit einem Neutralteilchen zurückgelegte Weg entspricht einem Stromimpuls, der einen Beitrag zum Rauschen liefert. Alle diese Elementarbeiträge sollen unabhängig voneinander sein.

b) Ist  $\tau_0$  die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, so soll die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, Stoßzeiten zwischen  $\tau$  und  $\tau + d\tau$  zu haben, durch  $dW = e^{-\tau/\tau_0} d(\tau/\tau_0)$  gegeben sein.

c) Es werden nur elastische Zusammenstöße betrachtet, d. h. die gesamte kinetische Energie des Elektrons wird durch den Stoß nur wenig geändert.

Van der Ziel<sup>9)</sup> bestreitet die Unabhängigkeit der einzelnen Elementarbeiträge, sie soll für nur  $\omega \tau_1 \gg 1$  gewährleistet sein. Er gibt für kleine  $\omega \tau_0$  eine Formel an, die das zusätzliche Rauschen infolge schwankender Elektronendichte beschreibt:

$$T' = T_e + \frac{P_0 \tau_1}{k N_e \cdot V} \cos^2 \vartheta \cdot \frac{1}{1 + (\omega \tau_1)^2} \quad (2)$$

Hier ist  $\tau_1$  nicht die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, sondern die mittlere Lebensdauer des Elektrons. Das ist die Zeit von seiner Entstehung bis zur Rekombination.

Der Stoßzeitansatz nach b) gibt eine Häufung bei der Zeit  $\tau = 0$ . Andere Verteilungsfunktionen mit einer Häufung um einen endlichen Wert für  $\tau$  wurden untersucht und gefunden, daß dadurch die Formel (1) nur unerheblich verändert wird.

Durch die Gleichungen (1) bzw. (2) wird auch die Rauschtemperatur des Säulenplasmas beschrieben, wenn man nur den Strombeitrag der Elektronen berücksichtigt.

Zunächst ergibt eine Abschätzung, daß das Rekombinationsrauschen nach (2) vernachlässigt werden kann. Der Ionisationsgrad des Plasmas hat die Größenordnung  $10^{-4}$ , d. h. es erfolgen im Mittel  $10^4$  Stöße mit einem Neutralteilchen bis zum Zusammentreffen mit einem Ion. Selbst wenn jeder Stoß mit einem Ion zur Rekombination führt, wäre die Lebensdauer  $\tau_1 \approx 10^4 \cdot \tau_0$ .  $\omega \tau_0$  hat die Größenordnung  $10^{-1}$ . Daraus folgt, daß das Schrotrauschen nach

<sup>8)</sup> Parzen u. Goldstein, Physic. Rev. **79**, 190 (1950); **82**, 724 (1951).

<sup>9)</sup> van der Ziel, Noise, Kap. 12.



senen Rauschtemperatur, so daß für diesen Fall die Bestimmung von  $T_e$  unsicher wird. Für alle anderen untersuchten Gase ist  $T_{\text{Schrot}} < \frac{1}{10} T_e$ , so daß  $T_e$  nahezu gleich der gemessenen Rauschtemperatur  $T'$  der Entladung wird.

## 5. Die Auskopplung der Rauschenergie und der Einfluß der Resonatorverluste auf die Rauschtemperatur

Zur Auskopplung der Rauschenergie wird das Entladungsplasma in Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld eines Hohlraumresonators gebracht: die Entladung brennt in der Achse eines flachen zylindrischen Hohlraumresonators und bedämpft diesen. Der Resonator schwingt für die Empfangsfrequenz in der  $E_{010}$ -Welle. Zur Ankopplung des Resonators an den Wellenwiderstand  $Z$  der Zuleitung zum Empfänger taucht in das Feld eine drehbare magnetische Koppelschleife ein, die so eingestellt wird, bis bei dem jeweiligen Betriebsstrom der Entladung die richtige Widerstandstransformation erfolgt. In diesem Fall mißt man mit einer Meßleitung an den Enden der Koppelschleife Anpassung.

Bei Vernachlässigung aller Verluste im Resonator und in der Koppelschleife hat jetzt der Eingangswiderstand des Resonators  $R = Z$  die Rauschtemperatur  $T'$  der Entladung. Zur Berücksichtigung der Verluste durch die Eigendämpfung des Resonators und der Auskopplung muß das Ersatzschaltbild herangezogen werden.

### a) Das Ersatzschaltbild

In Abb. 6 ist die Ankopplung der Entladung an den Resonator schematisch dargestellt. Das Plasma der positiven Säule stellt einen Widerstand dar,

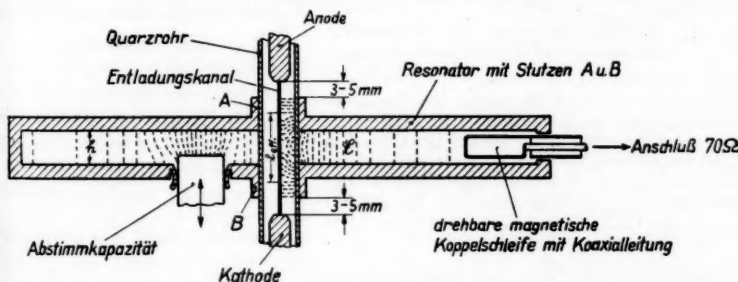


Abb. 6. Schematische Schnittzeichnung des Resonators mit Ankopplung der Entladung, Abstimmkapazität und Auskopplung. Verlauf der elektrischen Feldstärke gestrichelt gezeichnet

dessen Gleichstromwiderstand pro Länge  $R' = \frac{E}{I}$  ist. Auch bei 20 cm Wellenlänge weicht der Widerstand wenig von seinem Gleichstromwiderstand ab, da erstens die Meßfrequenz noch viel kleiner als Stoßfrequenz und Plasmafrequenz ist und zweitens auch der Skineffekt noch keine Rolle spielt. Die Übereinstimmung von Gleichstromwiderstand und HF-Widerstand wurde auch experimentell durch Gütemessungen des durch die Entladung bedämpften Resonators nachgeprüft.

Dieser Widerstand wird kapazitiv über die beiden Stützen *A, B* mit dem Resonator verbunden. Stellt man den Resonator in der Nähe seiner Resonanz-

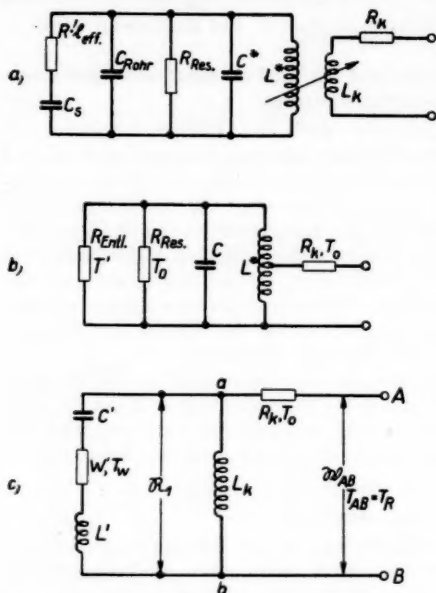


Abb. 7. Ersatzschaltungen des Resonators,  $R' \cdot l_{eff}$  = wirksamer HF-Entladungswiderstand,  $R_{Res}$  = äquivalenter Widerstand für die Resonatorverluste,  $R_K$  = Widerstand, der Transformationsverluste berücksichtigt,  $L_K$  = Koppelschleifeninduktivität,  $L^*$  = Induktivität des Ersatzschwingkreises,  $C^*$  = Serienkoppelkapazität der Entladung,  $C_{rohr}$  = Kapazität des Quarzröhrens

$T_w$  berechnet sich aus dem Ersatzschaltbild 7b zu

$$T_w = \frac{R_{Res}}{R_{Res} + R_{Entl}} \cdot T' + \frac{R_{Entl}}{R_{Res} + R_{Entl}} \cdot T_0. \quad (7)$$

$R_{Res}$  ist der Dämpfungswiderstand, der die Resonatorverluste beschreibt und der in einfacher Weise mit der Güte  $Q$  des Hohlraumresonators zusammenhängt. Für einen zylindrischen, in der  $E_{010}$ -Resonanz erregten Hohlraum der Höhe  $h$  und der Resonanzwellenlänge  $\lambda_0$  gilt ( $R_{Res}$  in Ohm):

$$Q = \frac{0,78 \cdot \lambda_0}{120\pi \cdot h} \cdot R_{Res}. \quad (8)$$

Für den noch in (7) eingehenden Widerstand  $R_{Entl}$  konnte im vorliegenden Fall der Gleichstromwiderstand der Entladung  $R' \cdot l_{eff}$  gesetzt werden mit  $l_{eff} =$

2 er  
tem  
Die  
die  
A b  
100  
lieg  
Res  
Sm  
ber  
sch

#### b) Transformation der Rauschtemperatur

Im Anpassungsfall ist der Widerstand  $R_{AB}$  reell und gleich  $Z$ , die gemessene Rauschtemperatur sei  $T_R$ . Unter dieser Voraussetzung setzt sich  $T_R$  aus der Temperatur  $T_w$  des Widerstandes  $W$  und der des Verlustwiderstandes der Koppelschleife zusammen nach der Beziehung

$$T_R = \frac{Z - R_K}{Z} \cdot T_w + \frac{R_K}{Z} \cdot T_0. \quad (5)$$

$\frac{R_K}{Z}$  ist gleich dem Anpassungsmaß  $m_p$  bei großer Abweichung der Meßfrequenz von der Resonanzfrequenz;  $m_p$  kann aus dem Smith-Diagramm des Resonators entnommen werden und lag in unserem Fall bei 0,04.

So erhält man aus (5)

$$T_R = (1 - m_p) \cdot T_w + m_p \cdot T_0 \quad (6)$$

2 er  
tem  
Die  
die  
A b  
100  
lieg  
Res  
Sm  
ber  
sch  
an  
ein  
We  
Als  
Ste  
lad  
kor  
gen  
ver  
ein  
Ra  
wa  
bur  
der  
zie  
ent  
wie  
Er  
Lu  
der  
so  
par  
ten  
Re  
tur  
die  
vor  
tur

2 cm nach Abb. 6. Aus (6) bis (8) kann dann  $T'$  aus der gemessenen Rauschtemperatur  $T_R$  berechnet werden:

$$T' = A \cdot T_R - B \cdot T_0. \quad (9)$$

Die berechneten Werte für  $A$  als Funktion des Entladungsstromes sind für die einzelnen Gase verschieden; für Luft, Stickstoff und Kohlendioxyd liegt  $A$  bei 2,5 für etwa 40 mA und fällt dann sehr schnell mit steigendem Strom; für 100 mA ist  $A$  nur noch  $\approx 1,3$ . Für Argon ist  $A < 1,2$ . Der Koeffizient  $B$  liegt zwischen 1 bei kleinen und etwa 0,1 bei größeren Strömen.

Die Bestimmung der zur Berechnung der Koeffizienten  $A$  und  $B$  benötigten Resonatorgüte geschah durch Ausmessen der Ortskurve des Resonators im Smith-Diagramm nach einem Verfahren ähnlich dem von Mollwo<sup>4)</sup> beschriebenen und soll hier übergangen werden; die erhaltenen Werte für  $Q$  lagen zwischen 1400 und 1600.

### 6. Ergebnisse der Rauschmessungen

Es wurden Rauschmessungen an vier verschiedenen Gasen vorgenommen: an Luft, Reinstickstoff, Kohlendioxyd und Argon. Als Meßapparatur stand eine hochempfindliche radioastronomische Empfangsapparatur auf 20,44 cm Wellenlänge bei einer Bandbreite von wahlweise 2 oder 0,2 MHz zur Verfügung.

Als Normalrauschquelle, die an Stelle der untersuchten Entladung substituiert werden konnte, wurde ein dm-Rauschgenerator mit gesättigter Diode verwendet, der seinerseits an einen geheizten Widerstand als Rauschnormal angeschlossen war. Auf eine nähere Beschreibung der Meßapparaturen sowie der Meßtechnik muß hier verzichtet werden; es sei auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen<sup>10)11)12)</sup>.

Abb. 8 zeigt als Beispiel das Ergebnis der Rauschmessung in Luft; bei kleinen Strömen ist der Widerstand der Entladung so hochohmig, daß durch den parallel geschalteten äquivalenten Dämpfungswiderstand des Resonators die Rauschtemperatur zusammenbricht (untere Kurve). Die Korrektur nach Abschn. 5 macht diesen Effekt wieder rückgängig (obere Kurve), man sieht auch den Einfluß von Resonatorgüte und Transformationsverlust. Für alle weiteren Auswertungen wurde  $Q = 1500$  und  $m_v = 0,04$  angenommen.

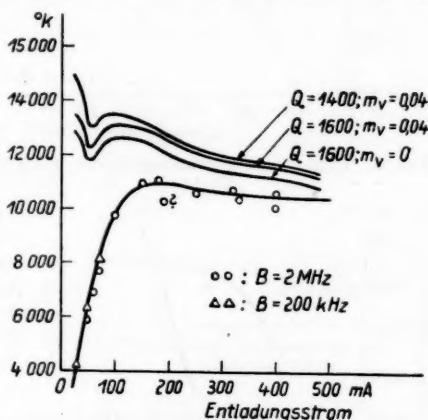


Abb. 8. Entladung in Luft. Untere Kurve: gemessene Rauschtemperatur des Resonators; obere Kurven: nach Gleichung (9) berechnete Rauschtemperatur der positiven Säule

<sup>10)</sup> L. Mollwo, A. E. Ü. 11, 295–306 (1957).

<sup>11)</sup> H. Prinzler u. F. Fürstenberg, Sonderheft Radio u. Fernsehen, Heft 12, 1957.

<sup>12)</sup> H. Prinzler, Nachrichtentechnik, 8. Jahrg., 1958, H. 11, S. 495–500.



Zur Bestimmung der Elektronentemperatur  $T_e$  aus der Rauschtemperatur  $T'$  der Entladung ist nur noch die Schrottemperatur nach Abschn. 4 von

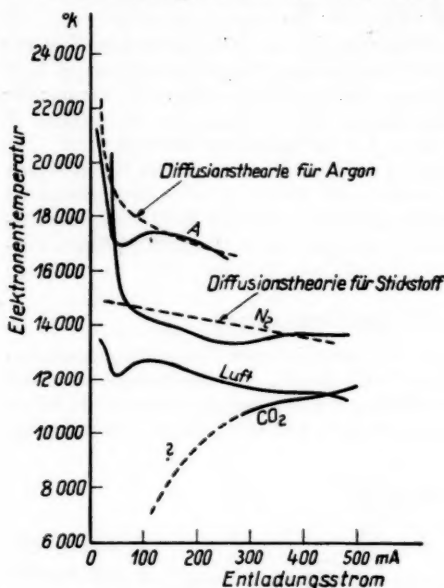


Abb. 9. Elektronentemperaturen in der positiven Säule

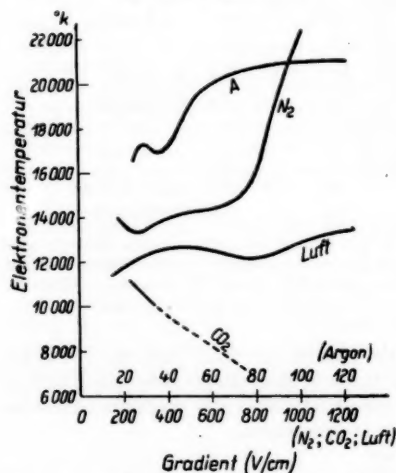


Abb. 10. Elektronentemperatur als Funktion der Gradienten

$T'$  zu subtrahieren. Die so erhaltenen Werte für die Elektronentemperatur sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt, wobei einmal  $I$ , das andere Mal  $E$  als Abszisse verwendet wurde. Wegen des starken Schrotrauschens und der damit verbundenen Unsicherheit bei der Bestimmung von  $T_e$  für Kohlendioxyd sind diese Werte bei kleinen Strömen unsicher und nur gestrichelt angegeben.

## 7. Spektroskopische Temperaturbestimmung

Zur Bestimmung der Gas-temperatur wurde die Intensitätsverteilung der einzelnen Rotationslinien der  $N_2$ -Bande bei  $\lambda = 3371 \text{ \AA}$  herangezogen nach dem Verfahren, das Ornstein und Brinkmann<sup>13)</sup> und Lochte-Holtgreven und Maecker<sup>14)</sup> zum Messen von Lichtbogentemperaturen eingeführt haben. Von Cristescu und Grigorovici<sup>15)</sup> wurde diese Methode auf die hochfrequente Fackelentladung unter Benutzung der  $N_2$ -Bande bei  $3371 \text{ \AA}$  angewendet.

Die Intensitätsverteilung der einzelnen Linien in einer Molekülbande folgt der Gleichung<sup>16)</sup>

$$I_J = C \cdot (2J + 1) \cdot e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \quad (10)$$

<sup>13)</sup> Ornstein u. Brinkmann, Proc. Acad. Amsterdam **34**, 498 (1931).

<sup>14)</sup> Lochte-Holtgreven u. Maecker, Z. Physik **105**, 1 (1937).

<sup>15)</sup> Cristescu u. Grigorovici, Bull. Soc. Roum. Phys., Vol. 42, Nr. 78 (1941).

<sup>16)</sup> Finkelburg, Einführung in die Atomphysik, S. 402.

In obiger Gleichung enthält die Konstante  $C$  noch einen Faktor  $\nu^4$ , der aber selbst bei Beobachtung über 20... 30 Linien nur geringfügig variiert und vernachlässigt werden kann. Cristescu und Grigorovici setzen für das statistische Gewicht den Ausdruck  $\frac{2J(J+2)}{J+1}$ , der sich aber bei höheren Rotationszahlen nur geringfügig von  $2J+1$  unterscheidet.

Für den in Frage kommenden  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ -Übergang ist nach Landolt-Börnstein<sup>17)</sup> und Herzberg<sup>18)</sup> der Zahlenwert für die Rotationskonstante  $B = 1,6430$  bzw.  $1,6380 \text{ cm}^{-1}$ . Auch diese geringen Differenzen sind für die Temperaturbestimmung belanglos.

Die Gleichung (10) gilt streng nur im thermischen Gleichgewicht; jedoch zeigt Herzberg<sup>19)</sup>, daß für den Fall der reinen Elektronenstoßanregung, wie sie in elektrischen Entladungen auftritt, die Intensitätsverteilung in Emissionsbanden die gleiche wie bei thermischer Anregung ist. Dies wird experimentell und theoretisch begründet.

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Quarzspektrograph Q 24 von Zeiss verwendet, als Aufnahmемaterial Agfa Spektralplatten „blau rapid“. Beobachtet wurde mit zur Säulenachse parallelem Spektrographenspalt. Durch zwei Quarzlinsen wurde auf dem Spalt ein gleichmäßig ausgeleuchteter Lichtfleck von ungefähr 2 cm Durchmesser erzeugt. So konnte vor den Spalt ein geeichtetes 6-Stufenfilter zum Erzeugen definierter Intensitätsstufen angebracht werden. Die zum Photometrieren benutzten Platten waren mit  $6 \mu$  Spaltbreite und Belichtungszeiten zwischen 1 Stunde und 3 Stunden aufgenommen. Durch eine Blende wurde dafür gesorgt, daß nur Licht aus dem zentralen Kern der Entladung auf den Spektrographenspalt gelangte.

Abb. 11 zeigt die so gewonnenen Temperaturwerte. Trotz der Streuung ist einwandfrei ein Anstieg der Gastemperatur von  $4000^\circ\text{K}$  auf etwa  $7000^\circ\text{K}$  zu erkennen.

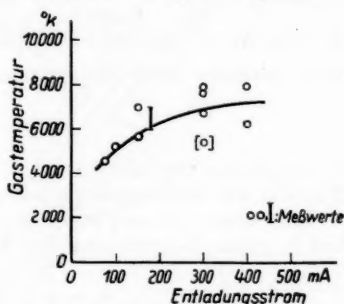


Abb. 11. Gastemperatur in der Stickstoffentladung als Funktion des Entladungsstromes

## 8. Bestimmung der Elektronendichte

Aus der gemessenen Leitfähigkeit kann zusammen mit anderen bekannten Werten die Elektronendichte berechnet werden. Zwischen Stromdichte  $j$  und Gradient  $E$  gilt bei Vernachlässigung des Stromanteils der positiven Ionen die Beziehung

$$j = N_e \cdot e \cdot b_e \cdot E = \sigma \cdot E. \quad (11)$$

Daraus kann bei bekannter Beweglichkeit  $N_e b_e$  berechnet werden. Die Beweglichkeit wurde aus Kurven für die Elektronendriftgeschwindigkeit ermittelt,

<sup>17)</sup> Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen ..., Bd. Atom- und Molekularphysik, 2. Teil Anhang

<sup>18)</sup> Herzberg, Spectra of diatomic Molecules ..., Tabelle im Anhang.

<sup>19)</sup> Herzberg, Spectra of diatomic Molecules ..., S. 205.

wie sie bei Loeb<sup>20)</sup> veröffentlicht sind. In den Loebischen Kurven ist die Driftgeschwindigkeit als Funktion von  $E/p$  für 273 °K Gastemperatur aufgetragen; die erheblich höhere Temperatur wurde dadurch berücksichtigt, daß für  $p$  der Wert  $p = 760 \text{ Torr} \cdot \frac{273^\circ \text{K}}{T_g}$  gesetzt wurde. In Abb. 12 sind die sich ergebenden Werte als Funktion des Entladungsstromes mit  $T_g$  als Parameter aufgetragen.

Neben der Bestimmung mit Hilfe von Messungen der Driftgeschwindigkeit kann man auch versuchen, aus der Drude-Lorentzischen Theorie der Leitfähigkeit eines Elektronengases  $N_e$  zu bestimmen. Wir berücksichtigen ebenfalls nur den Stromanteil der Elektronen.

Die Drude-Lorentz-Theorie gibt für die Leitfähigkeit den Ausdruck<sup>21)</sup>

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{N_e \cdot e^2 \cdot \lambda \left( \frac{1}{v} \right)}{m} \quad (12)$$

$v$  ist die feldunabhängige thermische Elektronengeschwindigkeit,  $\lambda$  wird ebenfalls geschwindigkeitsunabhängig vorausgesetzt. In Wirklichkeit ist die freie Weglänge  $\lambda$  aber geschwindigkeitsabhängig, es muß auch über  $\lambda(v)$  gemittelt werden. Mit  $\lambda(v)^{-1} = N_0 \cdot q(v)$  wird aus (12)

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{N_e \cdot e^2}{N_0 m} \left( \frac{1}{v \cdot q(v)} \right). \quad (13)$$

In einer Arbeit von Mierdel<sup>22)</sup> wird vorgeschlagen, an Stelle  $\left( \frac{1}{v \cdot q(v)} \right)$  nur einen mittleren Wert für  $v \cdot q$  einzusetzen, also den Ausdruck

$$\sigma = \frac{N_e \cdot e^2}{N_0 m v \cdot q(v)} \quad (14)$$

zu verwenden (der Faktor  $2/3$  wurde auch weggelassen). Für  $q(v)$  nimmt Mierdel die Ramsauerquerschnitte der Gasatome.

Eine neuere Theorie von Schirmer<sup>23)</sup> gibt für die Elektronenbeweglichkeit in einem Lorentzgas den Ausdruck

$$b_e = \frac{2}{3} \frac{e}{m w^2} \int_0^\infty \lambda(v) \cdot v \cdot \xi(v) dv \quad (15)$$

mit  $\frac{m w^2}{2} = k T_g$  und  $\xi(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{w^3} \cdot e^{-\frac{v^2}{w^2}} dv$ ; die Leitfähigkeit  $\sigma$  wird also hier

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{N_e \cdot e^2}{m w^2} (\lambda(v) \cdot v) \quad (16)$$

$\lambda(v)$  ist durch  $\frac{1}{N_0 \cdot Q_a(v)}$  gegeben, wo  $Q_a(v)$  der Transportquerschnitt der elektrischen Leitfähigkeit ist, der nicht identisch mit dem Ramsauerquerschnitt ist.

Sowohl Mierdel als auch Schirmer nehmen Maxwellverteilung der Elektronen an. Die Arten der Mittelung sind jedoch in allen drei Fällen (13), (14) und (16) verschieden.

<sup>20)</sup> Loeb, Basic Processes of Gaseous Electronics, Kap. III (1955).

<sup>21)</sup> Becker, Theorie d. Elektrizität, Bd. 2, § 35 u. 36.

<sup>22)</sup> Mierdel, Wiss. Veröff. Siemens, Bd. 17 (1938).

<sup>23)</sup> H. Schirmer, Z. Physik 142, 1–13 (1955).

Zur Berechnung der Elektronendichte wurde Gleichung (14) benutzt, in der die Leitfähigkeit und die Dichte der Neutralteilchen bei bekannter Gastemperatur feststeht. Der außerdem benötigte Wert

$$\overline{v \cdot q(v)} = \int_0^{\infty} v \cdot q(v) \cdot \xi(v) dv$$

wurde berechnet, wobei die benötigten Stoßquerschnitte den Tabellen von Landolt-Börnstein<sup>24)</sup> entnommen wurden.

In Abb. 12 sind die so berechneten Elektronendichten eingetragen. Auffallend ist die gute Übereinstimmung mit den aus den Loeb'schen Werten berechneten Kurven für  $N_2$  und  $CO_2$ , für Argon dagegen differieren die Werte merklich.

### 9. Diskussion der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse für Gas- und Elektronentemperatur stimmen mit denen an der Hochfrequenzfackel überein, wie bereits von Mollwo vermutet wurde. Auch Gradient und Stromdichte der Entladung sind ähnlich den von Thoma und Heer<sup>1)</sup> und Gambling und Edels<sup>2)</sup> genannten Daten.

Beim Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Gase fallen die  $CO_2$ -Messungen auf: im kontrahierten Zustand fallen Stromdichte, Leitfähigkeit und Elektronendichte mit steigendem Strom. Aber auch der Gang der Elektronentemperatur zeigt abweichendes Verhalten: mit steigendem Entladungsstrom steigt auch  $T_e$ . Ob die Meßwerte bei Strömen unter 200 mA reell sind, kann nicht entschieden werden. Bei der Trennung von thermischen Rauschen und Schrotrauschen nach

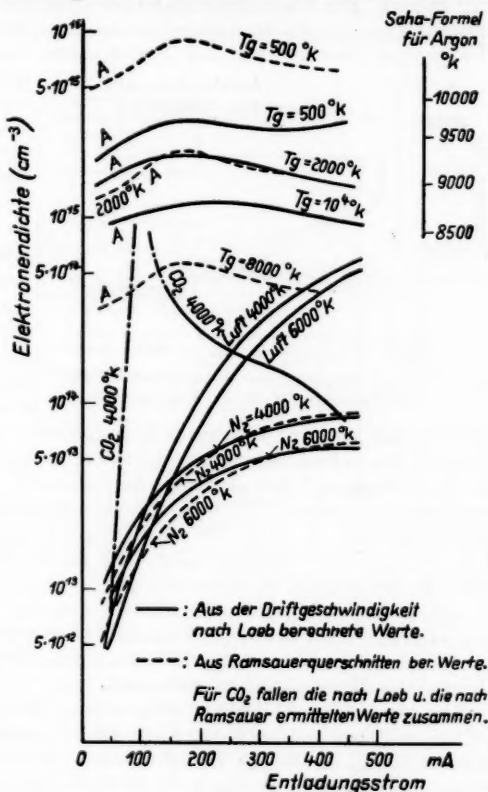


Abb. 12. Elektronendichten

<sup>24)</sup> Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen ..., Bd. Atom- und Molekularphysik, 1. Teil, Abschn. 1324.

Abschnitt 4 wurde in Ermangelung eines Meßwertes für die Gastemperatur willkürlich 4000 °K gesetzt. Auch der Verlauf des Stoßquerschnittes  $q(v)$  weicht von dem der anderen Gase ab: bei kleinen Geschwindigkeiten wird der Stoßquerschnitt sehr groß. Als Folge davon kann die benutzte Näherung  $v \cdot q(v) \approx w \cdot q(w)$  zu kleine Werte liefern, was höhere Elektronentemperatur zur Folge haben würde.

Eine etwas genauere Diskussion lohnt sich bei den Werten für Stickstoff und Argon. Es überrascht, für die  $N_2$ -Entladung bei Strömen um 0,5 A noch eine erhebliche Abweichung vom thermischen Gleichgewicht zu finden, also in einem Strombereich, der nicht sehr weit von dem des Niederstrombogens entfernt ist. Für Niederstromgasbögen zwischen Metallelektroden bei Atmosphärendruck erwartet man nach einer Zusammenstellung von Finkelnburg<sup>25)</sup> thermisches Gleichgewicht bei Temperaturen um 8000 °K. Dieser Zustand

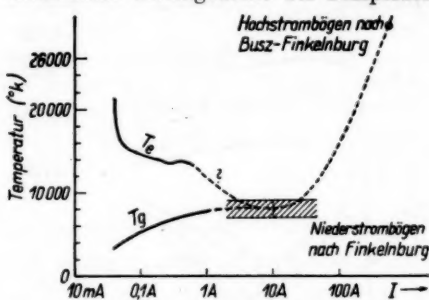


Abb. 13. Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes in der  $N_2$ -Entladung

ist bei unserer Entladung sicher noch nicht erreicht. Der Übergang zum thermischen Gleichgewicht müßte also ziemlich schroff bei Strömen um 1 A erfolgen (Abb. 13).

Auch für die Argonentladung gibt es Anzeichen dafür, daß kein thermisches Gleichgewicht herrscht. Auf Abb. 12 ist neben der Skala der Elektronendichten auch eine Temperaturskala angebracht, die angibt, welche Temperatur auf Grund der

Sahaformel für ein isothermes Argonplasma für die nebenstehende Elektronendichte erforderlich wäre. In einem thermischen Plasma von 9000 °K ist die Elektronendichte gleich der beobachteten. Die gemessene Elektronentemperatur ist jedoch 17000 °K. Für ein solches Plasma ergibt die Sahaformel aber einen Wert  $N_e = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , was mit den Meßwerten für  $N_e$  unmöglich verträglich ist. Daraus folgt, daß die Gastemperatur sicher kleiner als 9000 °K ist.

Dieses Ergebnis wird unterstützt durch eine neue Arbeit von Egorov, Kolesnikov und Sobolev<sup>26)</sup>, in der festgestellt wird, daß in Edelgasbögen der Wirkungsquerschnitt der Teilchen gegen Elektronenstoß nicht ausreicht, thermisches Gleichgewicht herzustellen.

Die gemessenen Elektronentemperaturen können bereits zwanglos aus der Diffusionstheorie der positiven Säule erklärt werden, wenn man an Stelle der Rohrwandung, an der die Rekombination der diffundierenden Ladungsträger erfolgt, die äußere Begrenzung des Entladungskerns nimmt und für den Druck wieder  $p = 760 \text{ Torr} \cdot \frac{273^\circ \text{K}}{T_g}$  setzt. In Abb. 9 sind die so nach<sup>27)</sup> berechneten Elektronentemperaturen eingezeichnet. Für Stickstoff wurde dabei  $T_g =$

<sup>25)</sup> Handbuch d. Physik, Bd. XXII: Finkelnburg u. Maecker, Elektr. Bögen u. therm. Plasma, Ziff. 83.

<sup>26)</sup> Egorov, Kolesnikov u. Sobolev, Physik. Ber., Bd. 39 Heft 2, Febr. 1960.

<sup>27)</sup> A. v. Engel, Ionised Gases, Chap. 8.

6000 °K, für Argon  $T_g = 8000$  °K gesetzt. Die Variation der berechneten Elektronentemperaturen mit dem Strom entsteht durch den veränderlichen Radius des Entladungskanals.

Die Nichtisothermie der Stickstoff- und Argonentladung läßt sich verstehen durch eine Abschätzung des Energieumsatzes im Plasma. Abb. 14 zeigt ein vereinfachtes Schema der Energiezirkulation: Die aus dem angelegten Feld von den Elektronen aufgenommene Energie geben diese durch Stöße an die anderen Plasmateilchen ab. Bei dem vorliegenden geringen Ionisationsgrad stoßen sie hauptsächlich auf Neutralatome, die angeregt oder ionisiert werden können oder auch nur durch elastischen Stoß Energie übernehmen. Beim isothermen Plasma sind die Prozesse, die den Elektronen Energie entziehen mit denen, die ihnen Energie zuführen annähernd im Gleichgewicht. Mit

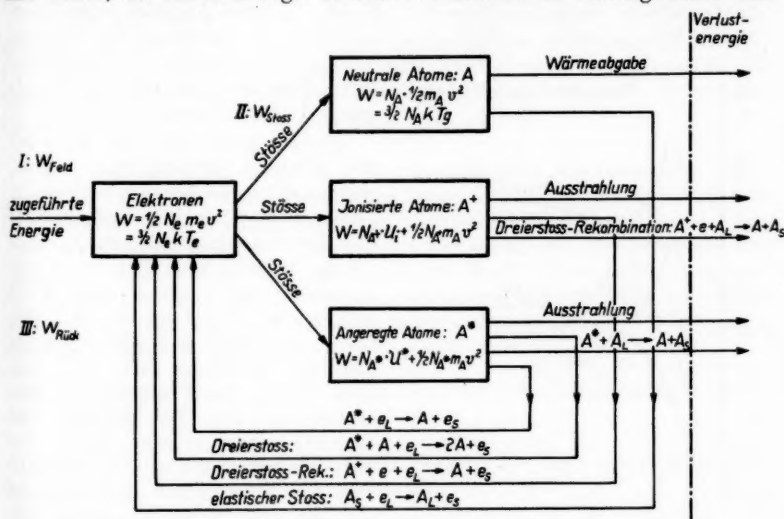


Abb. 14. Vereinfachtes Schema der Energiezirkulation im Edelgasplasma

der Bezeichnung von Abb. 14 ist also  $W_{\text{Stoß}} \approx W_{\text{Rück}}$ . Die im Verhältnis zu  $W_{\text{Stoß}}$  kleine aus dem Feld zugeführte Energie  $W_{\text{Feld}}$  braucht nur die Energieverluste zu decken. Nach Rompe und Weizel<sup>28)</sup> ist im thermischen Gleichgewicht das Verhältnis  $W_{\text{Feld}} : W_{\text{Stoß}} \approx 1 : 10^4 \dots 10^6$ .

Für die vorliegende Entladung wurde nun versucht,

$$\frac{W_{\text{Feld}}}{W_{\text{Stoß}}} = \alpha$$

zu berechnen. Liegt  $\alpha$  bei  $10^{-4} \dots 10^{-6}$ , so darf man thermisches Gleichgewicht annehmen.

Die Berechnung der durch Elektronenstöße auf die Plasmateilnehmer übertragenen Energie gelingt unter vereinfachenden Annahmen auf dem von

<sup>28)</sup> Rompe u. Weizel, Theorie Elektr. Lichtbögen u. Funken, Leipzig 1949, Kap. III, §1.



Mierdel<sup>22)</sup> eingeschlagenen Wege. Die Rechnung, die hier übergangen wird, hat folgende Voraussetzungen:

### 1. Maxwellverteilung der Elektronen

Tabelle 2  
Durch Elektronenstoß auf Neutralteilchen  
übertragene Energie

Gas	$N_e$ (cm <sup>-3</sup> )	$T_g$ (°K)	$T_e$ (°K)	$W_{\text{Stoß}}$ (W/cm <sup>3</sup> )
N <sub>2</sub>	10 <sup>14</sup>	6000	6000	5 · 10 <sup>4</sup>
N <sub>2</sub>	10 <sup>14</sup>	6000	15000	8,5 · 10 <sup>5</sup>
Ar	10 <sup>15</sup>	8000	10000	200
Ar	10 <sup>15</sup>	8000	15000	2 · 10 <sup>3</sup>
Ar	10 <sup>15</sup>	8000	20000	2 · 10 <sup>4</sup>

2. Als Stoßquerschnitt werden die Ramsauerquerschnitte (zusammengestellt in Landolt-Börnstein<sup>24)</sup>) benutzt.

3. Bei den unelastischen Stoßverlusten wird nur der tiefste Energiezustand der Teilchen angeregt (Resonanzlinie), diese Anregung soll vom Grundzustand aus erfolgen.

Die Rechnung, die von Mierdel für Edelgase durchgeführt wurde, wurde von uns auf Stickstoff erweitert. Dabei gibt es zwei Besonderheiten: Das Resonanzpotential von N<sub>2</sub> liegt bei 6,1 V<sup>29,30)</sup>. Nach Messungen von Löhner<sup>31)</sup> und Kollath (zit. in <sup>24)</sup>) gibt es bei Molekülgasen N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>... unelastische Stoßverluste, die nicht mit Strahlung verbunden sind und deshalb nicht im Termschema erscheinen. Für N<sub>2</sub> wurden von Löhner Anregungspotentiale für diese Verluste bei 2,45; 3,1; 3,6; 4,15 und 5,55 V gefunden und auch der dazugehörige Anregungsquerschnitt ermittelt. Dieser setzt also schon bei 2,45 V ein und nicht erst bei 6,1 V. Neuere Messungen von Schulz<sup>32)</sup> bestätigen diese Ergebnisse. Für die Rechnung wurde angenommen, daß nur der 2,45 V-Term angeregt wird.

Weiterhin gelten die Rechnungen nur so lange, als vorwiegend N<sub>2</sub>-Moleküle als Stoßpartner vorhanden sind. Bis zu Gastemperaturen von etwa 6000 °K ist das der Fall. Schon bei

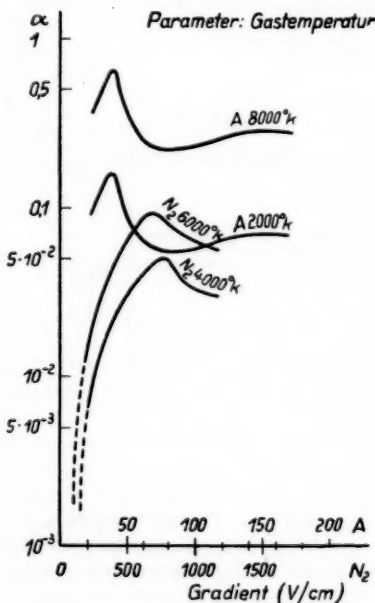


Abb. 15. Verhältnis  $\alpha$  von aus dem Felde aufgenommenener Energie ( $W_{\text{Feld}}$ ) zur durch Elektronenstoß abgegebener Energie ( $W_{\text{Stoß}}$ ) im Stickstoff- und Argonplasma

<sup>29)</sup> A. v. Engel, Ionised Gases, Chap. 3.3.

<sup>30)</sup> Herzberg, Spectr. of Diatomic Molecules, S. 449.

<sup>31)</sup> H. Löhner, Ann. Physik, 5. Folge, 24, 349–360 (1935).

<sup>32)</sup> Nature, Vol. 184, No. 4696, 31. Oct. 1959: Bericht über die „IV. internationale Konferenz über Ionisationsphänomene in Gasen“ in Upsala.



7000 °K sind die Hälfte aller  $N_2$ -Moleküle dissoziiert<sup>33)</sup> und die Rechnung gilt nicht mehr.

Das Ergebnis zeigt eine sehr starke Abhängigkeit des Stoßverlustes von der Elektronentemperatur; einige Werte sind in Tab. 2 dargestellt.

Man erkennt, daß im Stickstoffplasma gegebener Elektronentemperatur und -dichte erheblich mehr Energie durch Stöße umgesetzt wird wie beim Argonplasma von gleicher Temperatur und Elektronendichte; dieser große Unterschied kommt ausschließlich durch die schon bei 2,45 V einsetzenden unelastischen Stoßverluste.

Mit diesen Werten für  $W_{\text{Stoß}}$  und mit  $W_{\text{Feld}} = j \cdot E$  kann  $\alpha$  berechnet werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 15, in der  $\alpha$  über dem Gradienten aufgetragen wurde.

Es fällt auf, daß  $\alpha$  bei Stickstoff und kleiner werdendem Gradient stark abfällt, was offenbar den beginnenden Übergang zum thermischen Gleichgewicht anzeigt. Bei Argon dagegen ist dieser Abfall nicht so ausgeprägt. Im Ganzen aber sind alle Werte für  $\alpha$  noch erheblich größer als  $10^{-4}$ , so daß sich das Gleichgewicht noch nicht ausbilden konnte.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Hachenberg für sein förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie Herrn Dr. Mollwo für zahlreiche anregende Diskussionen und Ratschläge während der Bearbeitung des Themas. Die optischen Messungen konnten im Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin durchgeführt werden; für die Bereitstellung der notwendigen Meßeinrichtungen danke ich Herrn Dr. Seiwert, für wertvolle Assistenz bei der Durchführung der optischen Messungen Herrn Frenzel.

<sup>33)</sup> Handbuch d. Physik, Bd. XXII: Finkelburg u. Maecker, Elektr. Bögen u. therm. Plasma, Ziff. 64.

Berlin-Adlershof, Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1960.

## Zur relativistischen Kosmologie

Mit 1 Abbildung

Von Jaroslav Pachner

### Inhaltsübersicht

Es werden die Grundlagen der relativistischen Kosmologie entwickelt, ohne den Materietensor zu verwenden. Den Ausgangspunkt bilden drei einfache und plausible Annahmen, von denen die dynamische Gleichung des Weltalls in voller Allgemeinheit abgeleitet wird. Die Gleichung wird dann zur Untersuchung von drei verschiedenen Welten angewandt. Dabei wird eine einfache Beziehung bestimmt, mit deren Hilfe die Frage beantwortet werden kann, ob das Weltall pulsierend oder bis ins Unendliche expandierend ist. Es wird weiter nachgewiesen, daß die kosmologische Konstante in Wirklichkeit das  $(1/8\pi)$ -Vielfache der in geometrischen Einheiten gemessenen Dichte der neu im Weltall vom Nichts entstehenden Masse darstellt und daß die de Sitter'sche Welt nicht leer, sondern voll von solcher ununterbrochen erschaffenen Materie ist. Der Zusammenhang der vorliegenden Untersuchung mit den Arbeiten von Friedman, Einstein und McCrea wird erörtert. Abschließend wird die Größe des sichtbaren Gebietes des Weltalls bestimmt und zur zahlenmäßigen Überprüfung der Hypothese von Hoyle und McCrea über die „steady-state universe“ benutzt.

### Einleitung

Es ist wohl anerkannt, daß erst die allgemeine Relativitätstheorie eine sichere Grundlage zur theoretischen Untersuchung des Weltalls gebildet hat. Seit der ersten Abhandlung von Einstein<sup>1)</sup>, die sich mit den kosmologischen Betrachtungen befaßte, wurden zahlreiche weitere Arbeiten über das kosmologische Problem veröffentlicht. Die entwickelten Modelle unterscheiden sich durch die Annahmen über die Krümmung des Raumes und über den Wert der kosmologischen Konstante und ergeben sich aus der Lösung der Feldgleichungen, in denen eine weitere Annahme über den Materietensor gemacht werden muß.

Der Grund für die so große Mannigfaltigkeit der kosmologischen Modelle liegt in der ersten Reihe in der Verwendung der Feldgleichungen mit dem Materietensor. Die Einführung dieses Tensors in die Feldgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie betrachtete Einstein stets für ein Zeichen „des schlechten Geschmacks“<sup>2)</sup>, denn genau kennt man nie seine eigene

<sup>1)</sup> A. Einstein, S.-B. Berlin Akad. 142 (1917).

<sup>2)</sup> „somehow in bad taste“ — siehe: L. Infeld, Acta Phys. Polon. 16, 177 (1957) oder Rev. mod. Physics 29, 398 (1957).

physikalische Bedeutung und weiß daher nicht, welchen Ausdruck für ihn zu nehmen ist. Einen Nachweis für diese Behauptung stellt auch die Arbeit von McCrea<sup>3)</sup> dar, der im Anschluß auf Hoyle<sup>4)</sup> den Begriff des Materietensors so erweiterte, daß dieser auch die Erschaffung der Materie beschreiben kann.

Wenn es sich um das Feld von einem oder einigen Teilchen handelt, so kann man es aus den Feldgleichungen ohne den Materietensor berechnen, wobei die Teilchen als Singularitäten im Feld dargestellt werden. Eine Untersuchung der Verhältnisse im Weltall durch direkte Lösung der Feldgleichungen ohne den Materietensor ist dagegen mit wahrscheinlich unüberwindbaren mathematischen Schwierigkeiten verbunden, denn man müßte solche Lösungen finden, die eine möglichst hohe Anzahl von gleichmäßig und isotrop verteilten singularen Stellen aufweisen würde. Aus diesem Grund scheint es unumgänglich, bei den kosmologischen Betrachtungen mit der Annahme über den Materietensor zu beginnen, der dann in die Feldgleichungen eingesetzt wurde.

Lindquist und Wheeler<sup>5)</sup> waren die ersten, die einen anderen Weg wählten. Sie teilten das Weltall in  $N$  gleiche Zellen auf, in den sie die Schwarzschildsche Metrik benützten. Die Bewegungsgleichungen eines infinitesimalen Probeteilchens, das sich genau am Rande der Zelle befindet, beschreiben dann zugleich die Dynamik des ganzen Weltalls. Die Geometrie der in die sphärische Welt eingebetteten Zelle ist in ihrem Aufsatz ausführlich auseinanderzusetzen und wir werden gewisse Ergebnisse dieser Untersuchung auch in der vorliegenden Arbeit benützen. Die Ableitung der Bewegungsgleichungen des Probeteilchens kann man aber vereinfachen, wie es in einer vorangehenden Arbeit des Verfassers<sup>6)</sup> gezeigt wurde.

Einen bedeutend tieferen Einblick in die Dynamik des Weltalls erreichte der Verfasser<sup>6)</sup>, indem er ebenso wie Lindquist und Wheeler<sup>5)</sup> die Welt in  $N$  Schwarzschildsche Zellen aufteilte, aber die dynamische Gleichung des Weltalls aus der Bedingung bestimmte, daß die Krümmung am Rande jeder Zelle mit der mittleren Krümmung der Welt dauernd übereinstimmen soll. Diese Untersuchung ist mit einer weiteren kurzen Nachricht<sup>7)</sup> ergänzt worden.

Die vorliegende Arbeit geht von denselben drei einfachen und plausiblen Annahmen wie die Arbeit I aus, aber im Gegensatz zu dieser, die sich hauptsächlich mit der sphärischen Welt befaßt, wird hier der Rechnungsgang in voller Allgemeinheit, ausführlicher und zugleich übersichtlicher durchgeführt. In den Aufsatz sind auch die Ergebnisse der neueren Betrachtungen des Verfassers über den Zusammenhang der vorliegenden Untersuchung mit den Arbeiten von Friedman<sup>8)</sup>, Einstein<sup>9)</sup> und McCrea<sup>3)</sup> und über die Größe des sichtbaren Gebietes des Weltalls eingeschlossen. Die in den Arbeiten I und II vom Verfasser formulierte Hypothese über die reale Existenz der Hubble's Masse wird hier absichtlich nicht erörtert, damit nur die Ergebnisse abgeleitet werden, die in derselben Stufe verläßlich sind, wie die allgemeine Relativitätstheorie selbst ist.

<sup>3)</sup> W. H. McCrea, Proc. Roy. Soc. (London) **A 206**, 562 (1951).

<sup>4)</sup> F. Hoyle, Mon. Not. R. Astr. Soc. **108**, 372 (1948); **109**, 365 (1949).

<sup>5)</sup> R. W. Lindquist u. J. A. Wheeler, Rev. mod. Physics **29**, 432 (1957).

<sup>6)</sup> J. Pachner, Acta Phys. Polon. **19**, 663 (1960). Diese Arbeit wird als I bezeichnet.

<sup>7)</sup> J. Pachner, Bull. Acad. Polon. Sci. **8**, 789 (1960). Diese Arbeit wird als II bezeichnet.

<sup>8)</sup> A. Friedman, Z. Physik **10**, 377 (1922).

<sup>9)</sup> A. Einstein, The Meaning of Relativity, 4th edition, Princeton 1953, S. 109–132.

Da die mathematischen Beziehungen durchsichtig sind, so ist es nicht nötig, die in der allgemeinen Relativitätstheorie üblichen geometrischen Einheiten für physikalische Größen zu benützen. Um an kein bestimmtes Maßsystem gebunden zu sein, führen wir vom Anfang an in die Gleichungen die beiden universalen Naturkonstanten ein, die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und die Newtonsche Gravitationskonstante  $\gamma$ . Der Zahlenwert und die Dimension von  $c$  und  $\gamma$  hängt dann vom gewählten System der verwendeten Einheiten ab.

### Die Annahmen der relativistischen Kosmologie

Die relativistische Kosmologie kann auf folgenden drei Annahmen aufgebaut werden:

1. Die Geometrie des Weltalls ist die Riemannsche. Auf Grund der rein geometrischen Betrachtungen wird die mittlere Raumkrümmung des Weltalls  $K_I$  bestimmt. Es wird angenommen, daß das Weltall räumlich isotrop ist, wie dies die astronomischen Beobachtungen zeigen.

2. Das Weltall wird in  $N$  gleiche Zellen aufgeteilt, deren Anzahl  $N$  endlich, bzw. unendlich sein kann. Die gesamte Masse innerhalb einer Zelle verursacht gewisse Raumkrümmung, deren Größe am Rande der Zelle den Wert  $\bar{K}$  habe. Die Raumkrümmung bestimmen die Gesetze der allgemeinen Relativitätstheorie.

3. Die mittlere Raumkrümmung des Weltalls ist der Raumkrümmung am Rande jeder Zelle gleich:

$$K_I = \bar{K}. \quad (1.1)$$

Das ist das dynamische Gesetz des Weltalls. Es drückt die kausale Verbindung zwischen der Masse als der physikalischen Ursache und der geometrischen Krümmung des Riemannschen Raumes als der Folge aus.

Es scheint vielleicht unzutreffend, daß die mittlere Krümmung des Weltalls  $K_I$  durch die Krümmung  $\bar{K}$  bestimmt wird, die die Masse nur einer einzigen Zelle verursacht. Man darf aber nicht vergessen, daß die integrale Wirkung von anderen  $(N-1)$ -Zellen in der geometrisch bestimmten mittleren Raumkrümmung des Weltalls inbegriffen ist.

Wir geben hier eine Formel für die Krümmung in der Richtung von Koordinatenflächen  $(x_\mu, x_\nu)$  an, die unter Annahme eines diagonalen Fundamentaltensors geschrieben ist<sup>10)</sup>

$$K(x_\mu, x_\nu) = -R_{\mu\nu/\mu\nu}/g_{\mu\mu}g_{\nu\nu}, \quad (1.2)$$

wobei

$$R_{\mu\nu/\mu\nu} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 g_{\mu\mu}}{\partial x_\nu^2} + \frac{\partial^2 g_{\nu\nu}}{\partial x_\mu^2} \right) - g_{\alpha\alpha} \left( \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \mu\mu \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \nu\nu \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \nu\mu \end{matrix} \right\} \right). \quad (1.3)$$

Wir bezeichnen mit  $K_I$  die Raumkrümmung des räumlich isotropen Weltalls, d. h. die Krümmung in Richtung der raumartigen Koordinatenflächen  $(\chi, \vartheta)$ ,  $(\chi, \varphi)$  und  $(\vartheta, \varphi)$ , und mit  $K_{II}$  die Krümmung in Richtung einer raumartigen und einer zeitartigen Koordinatenfläche  $(\chi, t)$ ,  $(\vartheta, t)$  und  $(\varphi, t)$ .

<sup>10)</sup> P. K. Raschevskij, Rimanova geometrija i tenzornyj analiz, Moskau 1953. S. 529–530 und 520. Das Minus-Zeichen in der Formel (1.2) ist genommen, da wir die Metrik  $(-, -, -, +)$  benützen, während Raschevskij  $(+, +, +, -)$  voraussetzt.

## Die Geometrie des Weltalls

Die Metrik des räumlich isotropen Weltalls kann wie folgt geschrieben werden <sup>11)</sup> <sup>12)</sup>:

$$ds^2 = -G^2(t) [d\chi^2 + \sin^2 \chi (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta dq^2)] + c^2 dt^2. \quad (2.1)$$

Die Koordinaten  $\vartheta, \varphi$  befinden sich im Intervall

$$0 \leq \vartheta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \quad (2.2)$$

Falls die Koordinate  $\chi$  im Intervall

$$0 \leq \chi \leq \pi \quad (2.3a)$$

liegt und der Radius der Welt  $G(t)$  real und positiv ist, so ist der Raum sphärisch. Setzen wir

$$G(t) = G_0 = \text{konst.},$$

so erhalten wir als einen Sonderfall die Metrik der Einsteinschen Zylinderwelt.

Falls die Koordinate  $\chi$  im Intervall

$$-i\infty \leq \chi \leq i0 \quad (2.3b)$$

zu finden ist und der Radius  $G(t)$  rein imaginär und positiv wird

$$G(t) = i|G(t)|, \quad (2.4)$$

so ist die mit der Metrik (2.1) beschriebene Welt pseudosphärisch. Um dies leichter einzusehen, benutzen wir die Substitution

$$\psi = i\chi. \quad (2.5)$$

wobei nach der Beziehung (2.3b)

$$0 \leq \psi \leq \infty. \quad (2.6)$$

Dadurch nimmt jetzt die Metrik (2.1) die bekannte Form einer pseudosphärischen Welt ein:

$$ds^2 = -|G(t)|^2 [d\psi^2 + \sinh^2 \psi (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta dq^2)] + c^2 dt^2. \quad (2.1^*)$$

Um dieselbe Berechnung nicht zweimal, d. h. für die sphärische und für die pseudosphärische Welt durchführen zu müssen, werden wir ausschließlich die Metrik (2.1) benutzen, wobei die Koordinate  $\chi$  entweder im Intervall (2.3a) oder (2.3b) liegen kann. Nur die wichtigen Beziehungen werden auch mit Hilfe der realen Koordinate  $\psi$  geschrieben. Diese Gleichungen, die sich nur auf die pseudosphärische Welt beziehen, werden mit einem Sternchen versehen (siehe z. B. Gl. (2.1\*)).

Die pseudosphärische Welt enthält als Sonderfall den pseudoeuklidischen Raum der speziellen Relativitätstheorie, und zwar dann, wenn

$$|G(t)| \rightarrow \infty, \quad |dG/dt| \rightarrow c.$$

Es wird später nachgewiesen, daß in der Metrik (2.1) auch die de Sitter'sche Welt einbegriffen ist.

<sup>11)</sup> R. C. Tolman, *Relativity, Thermodynamics, and Cosmology*, Oxford 1934. S. 362–371.

<sup>12)</sup> Siehe Fußnote 9, S. 114–117.

Mit Hilfe der Gleichungen (1.2) und (1.3) bestimmen wir nun die beiden Krümmungen  $K_I$ ,  $K_{II}$ . Wir finden

$$K_I = (\dot{G}/c G)^2 + (1/G)^2, \quad (2.7a)$$

$$K_{II} = \ddot{G}/c^2 G, \quad (2.7b)$$

wobei die Ableitungen nach der Zeitkoordinate  $t$  mit Punkten bezeichnet werden:

$$\dot{G} = dG/dt, \quad \ddot{G} = d^2 G/dt^2.$$

Schließlich berechnen wir noch das Volumen  $v$  einer Zelle ( $m, n = 1, 2, 3$ )

$$v = \int_0^{\bar{\chi}} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sqrt{-\det g_{mn}} d\chi d\vartheta d\varphi = \pi G^3(t) (2\bar{\chi} - \sin 2\bar{\chi}). \quad (2.8)$$

Es ist positiv und real auch in der pseudosphärischen Welt infolge der zweckmäßigen Wahl der Zeichen in den Beziehungen (2.3b) und (2.4).

Das Volumen  $V$  der ganzen sphärischen Welt erhalten wir aus Gl. (2.8), indem wir  $\bar{\chi} = \pi$  setzen:

$$V = 2\pi^2 G^3(t). \quad (2.9)$$

Das Volumen der pseudosphärischen Welt ist allerdings unendlich.

### Die Physik innerhalb der Zelle

Das ganze Weltall teilen wir in  $N$  gleiche Zellen auf. Im sphärischen Raum kann ihre Anzahl  $N$  entweder endlich oder unendlich sein. Im pseudosphärischen Raum, dessen Volumen unendlich ist, muß die Anzahl der Zellen auch unendlich werden. Lindquist und Wheeler<sup>5)</sup> zeigten, daß auch bei der Wahl von relativ niedriger Anzahl der Zellen  $N = 600$  der nach ihrer Methode berechnete Radius der sphärischen Welt sich vom bekannten Friedmanschen Ergebnis, das unter Annahme der vollkommen räumlich isotropen Welt abgeleitet wurde, nur um 1,2% unterscheidet. Es ist daher stets möglich so große Gebiete des Weltalls in eine Zelle einzuschließen, daß an ihrem Rande das Gravitationsfeld mit genügender Genauigkeit kugelsymmetrisch ist.

Jede Zelle umfaßt daher große Mengen von Galaxien. Die Galaxien innerhalb der Zelle dürfen sich beliebig bewegen, einige aus dieser heraus- und andere zugleich wieder hineintreten, sie können auch beliebige innere Energien aller Art aufweisen, wir verlangen nur die Kugelsymmetrie des Gravitationsfeldes am Rande der Zelle und gleiche gesamte Masse in jeder Zelle des Weltalls. Das Gravitationsfeld am Rande der Zelle nimmt den Wert ein, als ob die gesamte Masse  $m$  innerhalb der Zelle (einschließlich der allen Energiearten entsprechenden Massen) in ihrem Mittelpunkt konzentriert wäre. Mit Berücksichtigung des Birkhoff's Theorem<sup>13)</sup> können wir für unseren Zweck die Schwarzschildsche Metrik benutzen

$$ds^2 = -\left(1 - \frac{2\gamma m}{c^2 r}\right)^{-1} dr^2 - r^2(d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta d\varphi^2) + \left(1 - \frac{2\gamma m}{c^2 r}\right) c^2 dt^2. \quad (3.1)$$

Die Metrik ist nicht isotrop, sondern nur kugelsymmetrisch. Wenn wir die kausale Verbindung zwischen der von der Masse innerhalb der Zelle verur-

<sup>13)</sup> G. D. Birkhoff, *Relativity and Modern Physics*, Harvard 1923. S. 253. Siehe auch Fußnote 11, S. 252–253.



sachten Raumkrümmung  $\bar{K}$  und der mittleren Raumkrümmung des Weltalls  $K_1$  festsetzen wollen, so ist die Wahl der Krümmung in Richtung der Koordinatenflächen  $(\vartheta, \varphi)$  für die Krümmung  $\bar{K}$  nicht nur natürlich, sondern zugleich allein möglich.

Die nach den Formeln (1.2) und (1.3) berechnete Krümmung am Rande der Schwarzschildschen Zelle hat den Wert

$$\bar{K} \equiv K(\vartheta, \varphi) = 2\gamma m/c^2 \bar{r}^3, \quad (3.2)$$

wobei  $\bar{r}$  den Radius der Zelle bezeichnet.

Die gesamte Masse  $m$  innerhalb der Zelle drücken wir durch die mittlere Massendichte im Weltall  $\varrho$  und das Volumen der Zelle  $v$  aus:

$$m = \varrho v. \quad (3.3)$$

Wenn wir uns im euklidischen Raum befinden würden, so hätten wir

$$v = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3.$$

Nehmen wir nun an, daß der Riemannsche Raum sich vom euklidischen nur so wenig unterscheidet, daß wir den vorangehenden Ausdruck für das Volumen der Zelle verwenden dürfen, so erhalten wir nach Einsetzen in Gl. (3.3) und weiter in (3.2) sehr annähernd

$$\bar{K} \cong (8\pi\gamma/3c^2)\varrho. \quad (3.4)$$

Im Riemannschen Raum setzen wir für das Volumen  $v$  den Wert aus Gl. (2.8) ein. Der Radius der Zelle ist mit der Beziehung

$$\bar{r} = G(t) \sin \bar{\chi} \quad (3.5)$$

gegeben. Er ändert sich bei der Expansion der Welt, da die Anzahl der Zellen im Weltall konstant bleibt. Die Formel (3.5) ergibt sich aus der Vorstellung, daß die Raumkrümmung am Rande der Zelle mit der mittleren Krümmung der Welt identisch wird<sup>14)</sup>. Mit Hilfe der Formeln (2.8) und (3.5) finden wir

$$\bar{K} = (8\pi\gamma P/3c^2)\varrho, \quad (3.6)$$

wobei

$$P = \frac{3}{4} \frac{2\bar{\chi} - \sin 2\bar{\chi}}{\sin^3 \bar{\chi}}. \quad (3.7)$$

Aus dem Vergleich von (3.6) mit (3.4) folgt, daß der Zahlenfaktor  $P$  die Abweichung des Riemannschen Raumes vom euklidischen zum Ausdruck bringt. Tatsächlich haben wir beim Grenzübergang zur infinitesimalen Zelle

$$\lim_{|\bar{\chi}| \rightarrow 0} P = 1. \quad (3.8)$$

Falls die Welt sphärisch ist, so können wir den Winkel  $\bar{\chi}$  in Gl. (3.7) und den Zahlenfaktor  $P$  aus der Bedingung bestimmen, daß das Volumen der Welt  $V$  in  $N$  Zellen aufgeteilt ist. Es folgt nun aus Gln. (2.8) und (2.9):

$$N = \frac{V}{v} = \frac{2\pi}{2\bar{\chi} - \sin 2\bar{\chi}}. \quad (3.9)$$

<sup>14)</sup> Näheres darüber siehe im Abschnitt 3 und Abb. 3 der in der Fußnote 5 zitierten Arbeit.



Die Werte von  $\chi$  wurden von Lindquist und Wheeler für  $N = 5, 8, 16, 24, 120, 600$  berechnet und in die Tab. 4 ihrer Arbeit<sup>5)</sup> zusammengestellt, mit deren Hilfe auch die Werte von  $P$  leicht festgestellt werden können. Die beigefügte Tabelle gibt sie an.

Der Genauigkeit halber werden wir bei weiterer Untersuchung den Zahlenfaktor  $P$  stets berücksichtigen, obwohl bei numerischer Berechnung in sehr guter Annäherung  $P = 1$  gesetzt werden darf.

Während der Expansion der Welt ändert sich die Massendichte  $\varrho$ . Der allgemeinste Ansatz ist

$$\varrho = \varrho_1 G_1^3 / G^3 + II, \quad (3.10)$$

wobei

$$\varrho_1 = \varrho(T_1), \quad G_1 = G(T_1). \quad (3.11)$$

Die mit Hilfe der Gl. (2.9) berechnete gesamte Masse der Welt ist dann

$$M = 2\pi^2 (\varrho_1 G_1^3 + G^3 II). \quad (3.12)$$

Falls  $II = 0$ , die Masse der Welt bleibt auch bei der Expansion dauernd konstant.

Die Funktion  $II$  beschreibt daher die Entstehung der gravitierenden Masse, wenn  $II > 0$ , oder ihre Vernichtung (oder Entstehung der negativen Masse), falls  $II < 0$ . Wir schließen die Funktion  $II(t)$ , die explizite von der Zeit abhängen sollte, von unseren Betrachtungen aus, denn sie würde eine eigenmächtige, außerhalb aller Naturgesetze stehende Tat der Erschaffung der gravitierenden Masse vom Nichts beschreiben. Wir dürfen aber nicht die Funktion  $II(G)$ , die explizite vom Radius der Welt  $G$  abhängt, grundsätzlich ausscheiden, da die Einführung der Funktion  $II(G)$  mit der Annahme gleichwertig ist, daß im Weltall solche Form der Materie existiert, welche unter gewissen Bedingungen (z. B. in Gebieten von äußerst hoher

Massendichte) keine gravitierende Wirkung hat. Die Funktion  $II(G)$  erklärt daher nicht die eigenmächtige Erschaffung oder Vernichtung der Materie, sondern ihre gesetzmäßige Transformation aus der heute noch unbekannten Form, die keine Raumkrümmung verursacht, in eine der Formen, die den Raum krümmen<sup>15)</sup>. In der Arbeit II wurde gezeigt, daß es beim heutigen Stand der physikalischen Kenntnisse keine genügenden Gründe gibt, die die Einführung der Funktion  $II(G)$  in die relativistische Kosmologie rechtfertigen. Wir kehren zu dieser Frage im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit nochmals zurück.

Trotzdem werden wir im weiteren drei Welten betrachten. In der Welt I ändert sich ihre gesamte Masse  $M$  nicht, so daß

$$II = 0. \quad (3.13)$$

<sup>15)</sup> Solche  $II$ -Transformation, wenn sie überhaupt existiert, müßte sicher ein quantentheoretischer Prozeß sein. Vielleicht die Entstehung und Absorption von Neutrinos bei den Kernreaktionen stellen ein Beispiel solcher  $II$ -Transformationen dar, denn die Neutrinos keine Masse haben. Diese Transformationen hängen allerdings nicht vom Radius der Welt  $G$ , sondern von anderen Parametern (nicht aber explizite von der Zeit!) ab.

Tabelle  
Die Werte von  $\chi$  und  $P$  in  
Abhängigkeit von der  
Anzahl der Zellen  $N$

$N$	$\chi$	$P$
5	60° 35'	1,426
8	50° 36'	1,277
16	39° 20'	1,156
24	34° 06'	1,114
120	19° 38'	1,036
600	11° 25'	1,012

In der Welt II ist die Dichte der neu entstehenden gravitierenden Masse konstant:

$$\Pi = (c^2/8\pi\gamma P)\lambda = \text{konst.} \quad (3.14)$$

In der Welt III bleibt dagegen die Dichte der gesamten gravitierenden Masse konstant:

$$\Pi = \varrho_0 - \varrho_1 G_1^3/G^3, \quad (3.15)$$

wobei

$$\varrho_0 = (c^2/8\pi\gamma P)\lambda = \text{konst.} \quad (3.16)$$

Wir schließen die Welten II und III in unsere Betrachtungen ein, um die richtige physikalische Bedeutung der kosmologischen Konstante und die Eigenschaften der de Sitterschen Welt zu erkennen.

### Die Dynamik des Weltalls

Wir erhalten die dynamische Gleichung des Weltalls, indem wir die Ausdrücke (2.7a) und (3.6) in Gl. (1.1) einsetzen:

$$(G/c)G^2 + (1/G)^2 = (8\pi\gamma P/3c^2)\varrho \quad (4.1)$$

Zur Integration dieser Gleichung benötigen wir die Kenntnis der Abhängigkeit der Massendichte  $\varrho$  vom Radius der Welt  $G$ . Wir setzen deshalb in Gl. (4.1) die allgemeingültige Funktion (3.10) ein und finden nach kurzer Umformung

$$c \int dt = \int dG \sqrt{\frac{G}{G_0 - G + \frac{1}{3} \left( \frac{8\pi\gamma P}{c^2} \Pi \right) G^3}}, \quad (4.2)$$

wobei

$$G_0 = (8\pi\gamma P/3c^2)\varrho_1 G_1^3. \quad (4.3)$$

Die Welt I mit konstanter Gesamtmasse ist die Friedmansche Welt. Ohne Gl. (4.1), in die der Ansatz (3.13) eingesetzt wird, zu integrieren, berechnen wir die Radien  $G_0, G_1$ :

$$G_0/c = (1 + x_1) \sqrt{x_1}/H_1, \quad (4.4)$$

$$G_1/c = \sqrt{x_1}/H_1, \quad (4.5)$$

wobei  $H_1$  den heutigen Wert des Hubble's Faktor der kosmischen Expansion

$$H = \dot{G}/G \quad (4.6)$$

und  $x$  den heutigen Wert der Funktion

$$x = \varrho_H/(\varrho - \varrho_H) \quad (4.7)$$

bezeichnet. Die Massendichte  $\varrho_H$  ist mit der Formel

$$\varrho_H = (3/8\pi\gamma P)H^2 \quad (4.8)$$

gegeben. Da sie vom Hubble's Faktor abhängt, so hat sie der Verfasser in der Arbeit I die Hubble's Masse benannt. In der vorliegenden Arbeit halten wir  $\varrho_H$  für eine mathematische Substitution für den Ausdruck auf der rechten Seite der Gl. (4.8). Die in der Arbeit I formulierte Hypothese über die reale Existenz der Hubble's Masse wurde in der Arbeit II diskutiert.

Solange

$$\varrho_1 - (3/8\pi\gamma P)H_1^2 \equiv \varrho_1 - \varrho_{H1} > 0, \quad (4.9a)$$

so sind die beiden Radien  $G_0, G_1$  real und infolgedessen ist die Welt sphärisch. Der Radius  $G_0$  ist zugleich der maximale Radius der Welt. Falls dagegen

$$\varrho_1 - (3/8 \pi \gamma P) H_1^2 \equiv \varrho_1 - \varrho_{H1} < 0, \quad (4.9b)$$

die Radien  $G_0, G_1$  werden imaginär und die Welt pseudosphärisch.

Nach der Integration der Gl. (4.2) mit dem Ansatz (3.13) haben wir

$$ct = G_0 \arcsin \sqrt{G/G_0} - \sqrt{G(G_0 - G)}. \quad (4.10a)$$

Die parametrische Form dieser Funktion ist wie folgt

$$G = \frac{1}{2} G_0 (1 - \cos \zeta) = G_0 \sin^2 \frac{1}{2} \zeta, \quad (4.10b)$$

$$ct = \frac{1}{2} G_0 (\zeta - \sin \zeta).$$

In der analytischen Geometrie beschreibt die Funktion (4.10a, b) mit realen Werten von  $\zeta$  und  $G$  eine Cykloide. Die Integrationskonstante und die parametrische Darstellung sind so gewählt, daß für  $t = \zeta = 0$  die Welt das Maximum der Kontraktion erreicht hat und zu expandieren beginnt. Die Beziehungen (4.10a, b) gelten auch in der pseudosphärischen Welt, wobei der Radius  $G$  und der Parameter  $\zeta$  imaginär sind (für positive Werte der Zeitkoordinate  $t$  ändert sich  $\zeta$  von 0 zu  $-i\infty$ ).

Die Halbperiode der Pulsationen der sphärischen Welt, d. h. die Zeitdauer vom Anfang der Expansion bis zu ihrem Höchstwert bezeichnen wir  $T_0$ . Wir bestimmen diese Größe, indem wir in Gl. (4.10a)  $G_0$  für  $G$  einsetzen. Mit Hilfe der Gl. (4.4) erhalten wir

$$T_0 = (\pi/2) (G_0/c) = (\pi/2) (1 + x_1) \sqrt{x_1/H_1}, \quad (4.11)$$

Ähnlicherweise berechnen wir auch das Alter der Welt  $T_1$ , d. h. die Zeitdauer vom Anfang der Expansion zu unseren Tagen. Nach Einsetzen von  $G = G_1$  in Gl. (4.10a) haben wir\*)

$$T_1 = \Omega(x_1)/H_1 \quad (4.12)$$

mit

$$\Omega(x) = (1 + x) \sqrt{x} \arccos \sqrt{x} - x. \quad (4.13)$$

Es ergibt sich aus der Diskussion der Funktion  $\Omega(x)$ , daß

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Omega(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Omega(x) = \frac{2}{3}, \quad \lim_{x \rightarrow -1} \Omega(x) = 1. \quad (4.13a)$$

Für  $|x| > 1$  können wir die asymptotische Entwicklung benutzen

$$\Omega(x) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} [(-x)^k (2k+1)(2k+3)]^{-1}. \quad (4.13b)$$

Im Bereich der negativen Werte von  $x$ , d. h. in der pseudosphärischen Welt schreiben wir auch

$$\Omega(y) = y - (y-1) \sqrt{y} \operatorname{Arctg} \sqrt{y} \\ = y - \frac{1}{2} (y-1) \sqrt{y} \ln \frac{\sqrt{y}+1}{\sqrt{y}-1}, \quad (4.13^*)$$

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Falls die künftigen, genaueren Messungen von  $T_1, H_1, \varrho_1$  in Übereinstimmung mit Gl. (4.12) stehen werden, so wird dadurch nicht nur die Annahme (3.13) bestätigt, sondern werden wir zugleich den vierten Beweis zugunsten der allgemeinen Relativitätstheorie gewinnen.

wobei

$$y = -x > 1.$$

Der Verlauf der Funktion  $\Omega(x)$  ist auf beigefügtem Bild graphisch dargestellt.

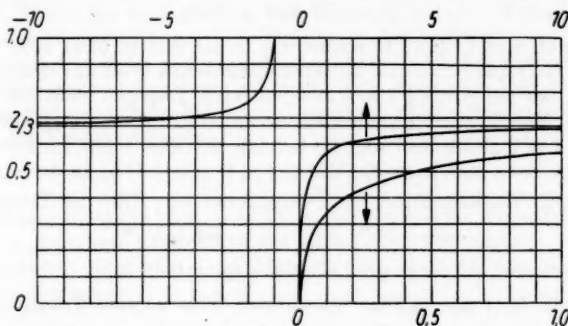


Abb. 1. Graphische Darstellung der Funktion  $\Omega(x)$ . Der linke Zweig (für  $x < -1$ ) entspricht der pseudosphaerischen Welt. Die beiden rechten, im verschiedenen Maßstab gezeichneten Zweige (für  $x > 0$ ) entsprechen der sphärischen Welt. Am Anfang der Expansion ist  $x = \pm \infty$

Da die Funktion  $\Omega(x)$  in der sphärischen Welt kleiner und in der pseudosphärischen größer als  $2/3$  ist, haben wir dadurch ein einfaches und verwendbares Kriterium gewonnen: Die Welt ist sphärisch, d. h. pulsierend, falls

$$T_1 H_1 < \frac{2}{3}, \quad (4.14a)$$

und sie ist pseudosphärisch, d. h. bis ins Unendliche expandierend, wenn

$$T_1 H_1 > \frac{2}{3}. \quad (4.14b)$$

Dieses Kriterium übertrifft das von Einstein<sup>9)</sup> eingeführte und mit (4.9a, b) festgelegte, da die Abschätzung der heutigen mittleren Massendichte  $\rho$  in der Welt mit so großer Unsicherheit verbunden ist, daß dadurch die Beziehungen (4.9a, b) unbrauchbar werden.

Die Welt II mit konstanter Dichte der neu entstehenden gravitierenden Masse ist mit dem Ansatz (3.14) gegeben. Gl. (4.2) wird dadurch identisch mit der, die Friedman<sup>8)</sup> mit (7) bezeichnete. Die Konstante  $\lambda$  im Ansatz (3.14) ist in Wirklichkeit die bekannte kosmologische Konstante. Sie ist daher keine Naturkonstante, sondern das  $(1/8\pi)$ -Vielfache der in geometrischen Einheiten gemessenen Massendichte, die dauernd und in konstanter Menge in der Welt vom Nichts entstehen sollte.

Die Welt III mit dauernd konstanter Massendichte ist mit dem Ansatz (3.15) festgelegt. Falls

$$G^* \equiv \sqrt{3/\lambda} < c/H, \quad (4.15a)$$

so ist der veränderliche Radius der Welt real und wird durch Integration der Gl. (4.2) bestimmt:

$$G = G^* \cosh(c t/G^*). \quad (4.16a)$$

Wenn dagegen

$$G^* \equiv \sqrt{3/\lambda} > c H, \quad (4.15b)$$

so wird der Radius imaginär

$$G = i G^* \sinh (c t / G^*). \quad (4.16b)$$

Die Funktionen (4.16a, b) setzen wir in die Metrik (2.1) bzw. (2.1\*) ein. Die Metrik (2.1) mit (4.16a) ist die einer sphärischen Welt mit dem niedrigsten Radius  $G^*$ , der am Anfang  $t = 0$  erreicht wird. Dagegen stellt Gl. (2.1\*) mit (4.16b) die Metrik einer pseudosphärischen Welt, deren imaginärer Radius am Anfang  $t = 0$  gleich Null war. Es handelt sich aber nicht um zwei verschiedene Welten, denn man kann die Metrik (2.1\*) mit (4.16b), in der wir für einen Augenblick die Zeitkoordinate mit  $\tilde{t}$  bezeichnen, mit Hilfe der Transformation

$$\begin{aligned} \cosh (c \tilde{t} / G^*) &= -\cos \chi \cosh (c t / G^*), \\ \operatorname{ctgh} \psi &= -\operatorname{cosec} \chi \operatorname{tgh} (c t / G^*) \end{aligned} \quad (4.17)$$

in die Metrik (2.1) mit (4.16a) überführen. Eine weitere Transformation

$$\begin{aligned} \cosh (c \tilde{t} / G^*) &= \cos \omega \cosh (c \tau / G^*), \\ \cosh \psi &= -\operatorname{ctg} \omega \sinh (c \tau / G^*) \end{aligned} \quad (4.18)$$

gibt der Metrik (2.1\*) mit (4.16b) die bekannte Form der de Sitterschen Welt<sup>16)</sup>

$$ds^2 = -G^{*2} [d\omega^2 + \sin^2 \omega (d\vartheta^2 + \sin^2 \vartheta d\varphi^2)] + c^2 \cos^2 \omega d\tau^2. \quad (4.19)$$

Wir haben gefunden, daß die de Sittersche Welt keinesfalls leer ist, sondern voll von stets erschaffener Materie. Die kosmologische Konstante ist jetzt proportional der im expandierenden Weltall konstanten Massendichte und steht in dem schon früher bekannten Verhältnis zum Radius der Welt  $G^*$ . Die Transformationen (4.17) und (4.18) bestätigen wieder die bekannte Tatsache<sup>17)18)19)</sup>, daß die Stationarität der de Sitterschen Welt (4.19) nichts mehr als eine durch Koordinatentransformation hervorgerufene Fiktion ist.

### Der Zusammenhang der vorliegenden Untersuchung mit den Arbeiten von Friedman, Einstein und McCrea

Vergleichen wir die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchung mit den Arbeiten von Friedman<sup>8)</sup> und Einstein<sup>9)</sup>, so stellen wir fest, daß die Welt I das Friedmansche Weltall ist und daß gewisse Beziehungen (wie z. B. (4.9a, b), (4.10a, b)) schon bekannt waren und die anderen ohne die vorliegende Methode, d. h. direkt aus den Arbeiten von Friedman<sup>8)</sup> und Einstein<sup>9)</sup> auch abgeleitet werden können. Diese Übereinstimmung betrachten wir für eine Bestätigung der richtigen Wahl unserer Annahmen.

Daneben sind wir zu dem Schluß gekommen, daß die kosmologische Konstante keine Naturkonstante und die de Sittersche Welt nicht leer, sondern voll von neu entstehender Materie ist. Das sind vollständig neue Ergebnisse.

<sup>16)</sup> Siehe Fußnote 11, S. 346.

<sup>17)</sup> G. Lemaitre, J. Math. Phys. M. I. T. 4, 188 (1925); H. P. Robertson, Philos. Mag. 5, 835 (1928).

<sup>18)</sup> Siehe Fußnote 11, S. 346–348.

<sup>19)</sup> E. Schrödinger, Expanding Universes, Cambridge 1956. S. 16.

Ebenso neu ist die Feststellung, das aus der Fülle der Weltarten<sup>20)21)</sup> unser Weltall nur das Friedmansche sein kann, solange die Gesamtheit aller gravitierenden Massen im Weltall (einschließlich der allen Energiearten entsprechenden Massen) dauernd konstant bleibt.

An die Spitze der vorliegenden Untersuchung haben wir drei Annahmen gestellt. Auch in den früheren Arbeiten gingen die Verfasser von drei Hauptannahmen aus. Die erste, geometrische Annahme ist beiden Methoden gemeinsam. Unserer zweiten Annahme entsprach eine Annahme über den Materietensor. Die mathematische Erklärung unserer dritten Annahme in Gl. (1.1) vertraten die Feldgleichungen

$$R^\nu_\mu - \frac{1}{2} R \delta^\nu_\mu = - (8 \pi \gamma / c^2) T^\nu_\mu, \quad (5.1)$$

auf deren linker Seite die Werte von  $g_{\mu\nu}$  eingesetzt wurden, die aus der die erste, gemeinsame Annahme ausrückenden Gleichung (2.1) folgen.

Wir schreiben jetzt hier die Feldgleichungen (5.1) für das kosmologische Problem explizite aus ( $i = 1, 2, 3$ ):

$$R^i_i - \frac{1}{2} R \delta^i_i \equiv - \frac{1}{c^2} \left( 2 \frac{\ddot{G}}{G} + \frac{\dot{G}^2}{G^2} \right) - \frac{1}{G^2} = - (8 \pi \gamma / c^2) T^i_i, \quad (5.2)$$

$$R^4_4 - \frac{1}{2} R \delta^4_4 \equiv - 3 \left[ \left( \frac{\dot{G}}{cG} \right)^2 + \left( \frac{1}{G} \right)^2 \right] = - (8 \pi \gamma / c^2) T^4_4. \quad (5.3)$$

Die anderen Feldgleichungen verschwinden. Zu Gln. (5.2), (5.3) tritt noch die folgende aus den vier Bianchi's Indentitäten

$$\left[ \left( R^4_4 - \frac{1}{2} R \delta^4_4 \right) + (8 \pi \gamma / c^2) T^4_4 \right]_{;4} \equiv 0 \quad (5.4)$$

hinzu. Der Strichpunkt bezeichnet die Riemannsche Ableitung. Die Indentität (5.4) zeigt, daß die Feldgleichungen (5.2), (5.3) nicht unabhängig voneinander sind, sondern die eine aus der anderen folgt.

Friedman<sup>8)</sup> und Einstein<sup>9)</sup> nahmen

$$T^1_1 = T^2_2 = T^3_3 = 0, \quad T^4_4 = \rho \quad (5.5)$$

an und lösten dann Gl. (5.2). Ihre Lösung setzten sie darauf in Gl. (5.3) ein, wodurch sie die Abhängigkeit der Massendichte  $\rho$  vom Radius der Welt  $G$  bestimmten. Infolge der speziellen Wahl des Materietensors, der mit Gln. (5.5) gegeben wurde, fanden sie die Funktion (3.10) mit  $H = 0$ .

Der Vergleich der Feldgleichung (5.3) mit unserer dynamischen Gleichung (4.1) zeigt, daß diese identisch werden, wenn wir im Einklang mit (5.5) setzen

$$T^4_4 = P \rho. \quad (5.6a)$$

Da unter den Feldgleichungen (5.2), (5.3) die eine Identität (5.4) besteht, so ist es jetzt kein Wunder mehr, daß wir bei der Untersuchung der Welt I zu denselben Ergebnissen wie Friedman und Einstein gekommen sind.

Wesentlich bei unserer Methode ist, daß wir auf keine Annahme über den Materietensor gebunden sind. Wir sind aus einer ganz allgemeinen Funktion (3.10) ausgegangen, die die Änderung der Massendichte während der Expansion des Weltalls erklärt.

<sup>20)</sup> Siehe Fußnote 11, S. 376–382.

<sup>21)</sup> G. I. Naan, Voprosy kosmogonii VI, Moskau 1958. S. 299–308.



Um den Zusammenhang der beiden Methoden auseinanderzusetzen, betrachten wir jetzt die Feldgleichungen (5.2), (5.3) für die Definitionsgleichungen des Tensors  $T_\mu^\nu$ , wobei die Komponente  $T_4^4$  schon mit Gl. (5.6) definiert ist. Wir unterstreichen dabei, daß wir nicht die geringsten Zweifel über die physikalische Bedeutung von  $\varrho$  haben: Gln. (3.3) und (3.2) zusammen mit der Schwarzschildschen Metrik (3.1) zeugen unmittelbar, daß  $\varrho$  nicht anders als die mittlere Massendichte im Weltall sein kann. Entweder durch Lösung der Feldgleichungen (5.2), (5.3), oder aus der Identität (5.4) finden wir die weiteren Komponenten von  $T_\mu^\nu$ :

$$T_\mu^\nu = P \delta_\mu^\nu \left( \varrho + \frac{1}{3} G \frac{d\varrho}{dG} \right), \quad (\mu \neq 4, \nu \neq 4). \quad (5.6b)$$

Mit Hilfe der Gln. (3.10) und (3.12) erhalten wir weiter aus (5.6) und (5.7)

$$T_4^4 = P \delta_4^4 \left( \varrho_1 \frac{G_1^3}{G^3} + \Pi \right) = \frac{P \delta_4^4}{2\pi^2 G^3} M, \quad (5.7a)$$

$$T_\mu^\nu = P \delta_\mu^\nu \left( \Pi + \frac{1}{3} G \frac{d\Pi}{dG} \right) = \frac{P \delta_\mu^\nu}{6\pi^2 G^3} \frac{dM}{dG}, \quad (\mu \neq 4, \nu \neq 4). \quad (5.7b)$$

Setzen wir nun Gln. (5.7a, b) mit dem Ansatz (3.14) in die Feldgleichungen (5.1) ein, so haben wir nach Herunterziehen des kontravarianten Indexes

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} R g_{\mu\nu} = -8\pi \left( \frac{\lambda}{8\pi} g_{\mu\nu} + P \gamma c^2 \varrho_1 \frac{G_1^3}{G^3} \delta_\mu^4 \delta_\nu^4 \right). \quad (5.8)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite ist das berühmte kosmologische Glied von Einstein. Zugleich ist aber der ganze Klammerausdruck nicht anders als die in geometrischen Einheiten geschriebene  $(\mu\nu)$ -Komponente des nach McCrea<sup>3)</sup> verallgemeinerten Materietensors  $T_\mu^\nu$ , der jetzt auch die kontinuierliche Erschaffung der Materie erklärt (und zwar in Gl. (5.8) in der Menge, daß die neu entstehende Massendichte bei der Expansion der Welt konstant bleibt). Den allgemeinen Ausdruck für den Tensor  $T_\mu^\nu$  geben die Formeln (5.7a, b) an.

Neben den entscheidenden Vorteilen unserer Methode müssen wir aber auch einen Nachteil erwähnen. Nach Gl. (4.1) könnte ebenfalls die Einsteinsche Zylinderwelt mit dem Radius

$$G_0 = \sqrt{3 c^2 / 8 \pi \gamma P \varrho} \quad (5.9)$$

existieren, wenn vom Anfang an in ihr dieses Gleichgewicht herrschen würde. Man könnte sogar darauf denken, daß infolge der etwaigen Entropiezunahme die Pulsationen der Friedmanschen Welt im Laufe der Zeit langsam abnehmen und die Welt zur Einsteinschen streben würde. Dem aber widerlegt die Feldgleichung (5.2) zusammen mit Gln. (5.5), die die Existenz der statischen Einsteinschen Welt nicht zuläßt. Wir müssen daher Gl. (4.1) vielmehr für das erste Integral der dynamischen Gleichung des Weltalls betrachten.

Aus dieser Auseinandersetzung müssen wir weiter den schon in der Arbeit I formulierten allgemeingültigen Schluß ziehen, daß jede Einführung des Tensors  $T_\mu^\nu$  in die Feldgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie eine ausführliche Überprüfung seiner physikalischen Bedeutung erlangt.



## Über das sichtbare Gebiet der Welt I

Es ist wegen der endlichen Lichtgeschwindigkeit und der Expansion der Welt prinzipiell unmöglich heute die ganze Welt zu übersehen. Wie bestimmen hier das sichtbare Gebiet der Welt I, d. h. aller Wahrscheinlichkeit nach das sichtbare Gebiet unseres Weltalls.

Nach dem Vorgang von Tolman<sup>22)</sup> setzen wir  $ds = 0$  in die Gleichung (2.1) für die Metrik der Welt ein und nehmen zugleich an, daß die Lichtstrahlen sich radial zum Beobachter bewegen, der sich im Ursprung des Koordinatensystems befindet. Es gilt dann

$$G^2 d\chi^2 - c^2 dt^2 = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$-\int_{\chi_1}^0 d\chi = c \int_{T_1}^{T_1} \frac{dt}{G} = c \int_{\zeta_1}^{\zeta_1} \frac{d\zeta}{G}. \quad (6.1)$$

Diese allgemeingültige Gleichung spezialisieren wir für die Welt I, indem wir Gln (4.10b) bei der Integration benutzen. Wir finden die einfache Beziehung

$$\chi_2 = \zeta_1 - \zeta_2, \quad (6.2)$$

die in der sphärischen, als auch in der pseudosphärischen Welt I gilt. Hier bezeichnet  $\chi_2$  die Koordinate des beobachteten Objektes,  $\zeta_1$  den heutigen Wert des Parameters  $\zeta$  in Gln (4.10b) und  $\zeta_2$  den Wert im Augenblick, wann sich das beobachtete Ereignis abspielte.

Am Anfang der Expansion hat der Parameter  $\zeta$  den Wert 0. Die rechte Seite von (6.2) kann daher nicht größer sein als  $\zeta_1$ . Diesen Wert berechnen wir mit Hilfe der Gln (4.10b), (4.4), (4.5):

$$\zeta_1 = 2 \arcsin \sqrt{G_1/G_0} = 2 \arcsin \sqrt{1/(1+x_1)} = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{x_1}. \quad (6.3)$$

Nach Einsetzen in (6.2) wird das sichtbare Gebiet der Welt mit der Formel

$$\chi_2 = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{x_1} \quad (6.4)$$

bestimmt.

Die heutige, in Längeneinheiten gemessene größte sichtbare Entfernung  $L_m$  wird mit Hilfe der Metrik (2.1) berechnet

$$L_m = G_1 \chi_2 = 2 G_1 \operatorname{arctg} \sqrt{x_1}, \quad (6.5a)$$

woraus mit Rücksichtnahme auf die Formel (4.5) folgt

$$L_m/c = (2 \sqrt{x_1}/H_1) \operatorname{arctg} \sqrt{x_1}. \quad (6.5b)$$

Falls es sich um pseudosphärische Welt I handelt, wo  $x_1$  negativ und  $G_1$  imaginär ist, können wir statt Gln (6.5a, b) auch schreiben

$$L_m = 2 |G_1| \operatorname{Arctgh} \sqrt{|x_1|} = |G_1| \ln \frac{\sqrt{|x_1|} + 1}{\sqrt{|x_1|} - 1}, \quad (6.5a^*)$$

$$\frac{L_m}{c} = \frac{2 \sqrt{|x_1|}}{H_1} \operatorname{Arctgh} \sqrt{|x_1|} = \frac{\sqrt{|x_1|}}{H_1} \ln \frac{\sqrt{|x_1|} + 1}{\sqrt{|x_1|} - 1}. \quad (6.5b^*)$$

Mehr interessant als die Absolutangaben (6.5a, b) ist in der sphärischen Welt das Verhältnis der größten Entfernung der sichtbaren Objekte  $L_m$  zur

<sup>22)</sup> Siehe Fußnote 11, S. 387–398.

maximalen Entfernung im heutigen Stand der Welt, die  $\pi G_1$  beträgt. Dieses Verhältnis benennen wir  $q$ . Aus Gl. (6,5a) ergibt sich

$$q = (2/\pi) \operatorname{arctg} \sqrt{x_1}. \quad (6.6)$$

Wir berechnen noch das Verhältnis  $Q$  des sichtbaren Volumens der Welt zum heutigen Volumen der ganzen Welt. Mit Hilfe der Gln. (2.8) und (2.7) haben wir

$$Q = \frac{\pi G_1^3 (2 \chi_2 - \sin 2 \chi_2)}{2 \pi^2 G_1^3} = \frac{1}{\pi} \left( \chi_2 - \frac{1}{2} \sin 2 \chi_2 \right)$$

und weiter mit Berücksichtigung der Gl. (6.4)

$$Q = \frac{2}{\pi} \left[ \operatorname{arctg} \sqrt{x_1} - \frac{(x_1 - 1) \sqrt{x_1}}{(x_1 + 1)^2} \right]. \quad (6.7)$$

Es ergibt sich aus den Formeln (6.6), (6.7), daß die ganze Welt erst für  $x_1 = 0$  sichtbar wird, d. h. im Zeitpunkt der maximalen Expansion der Welt. Während der Kontraktion wird nach Gl. (6.2)  $\chi_2 > \frac{1}{2} \pi$ . Das bedeutet, daß es in dieser Epoche möglich sein wird, gewisse Ereignisse entweder in direkter Richtung oder in Gegenrichtung sehend zu beobachten.

### Zur Hypothese der kontinuierlichen Erschaffung der Materie im Weltall

Auf Grund der Berechnungen im vorigen Abschnitt werden wir jetzt die von Hoyle<sup>4)</sup> und McCrea<sup>3)</sup> vorgeschlagene Hypothese der kontinuierlichen Erschaffung der Materie im Weltall einer zahlenmäßigen Überprüfung unterziehen und so die kurze Bemerkung in der Arbeit II mit ausführlichem Nachweis ergänzen.

Es sei die heutige Entfernung  $L$  eines beobachteten Objektes gegeben. Dieser entspricht die Koordinate  $\chi_2$ :

$$\chi_2 = L/G_1.$$

Nach Gl. (6.2) bestimmen wir jetzt  $\zeta_2$ , d. h. den Wert des Parameters  $\zeta$  im Zeitpunkt, wann sich das heute beobachtete Ereignis abspielte. Mit Hilfe der Formel (4.5) finden wir

$$\zeta_2 = \zeta_1 - (L/c) (H_1/\sqrt{x_1}). \quad (7.1)$$

Die heutige mittlere Massendichte in der Welt sei  $\varrho_1$ . Infolge der Expansion der Welt ist  $\varrho$  niedriger geworden, als sie im Augenblick war, wann das Ereignis geschah. Diese Dichte bezeichnen wir  $\varrho_2$ . Sie ist durch die Gleichung (3.10) mit  $\Pi = 0$  gegeben:

$$\varrho_2 = \varrho_1 G_1^3 / G_2^3.$$

Der heutige Radius  $G_1$  ist mit Gl. (4.5) bestimmt. Den Radius  $G_2$  gibt die Beziehung

$$G_2 = G_0 \sin^2 \frac{1}{2} \zeta_2$$

an, die aus Gl. (4.10 b) folgt. Mit Hilfe von (4.5) und (7.1) erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} \varrho_1/\varrho_2 &= (1 + x_1)^3 \sin^6 \frac{1}{2} \left( \zeta_1 - \frac{L}{c} \frac{H_1}{\sqrt{x_1}} \right) \\ &= (1 + x_1)^3 \sin^6 \left( \operatorname{arctg} \sqrt{x_1} - \frac{1}{2} \frac{L}{c} \frac{H_1}{\sqrt{x_1}} \right). \end{aligned} \quad (7.2)$$

In der pseudosphärischen Welt kann man diese Formel auch folgenderweise schreiben:

$$\begin{aligned} \varrho_1/\varrho_2 &= (|x_1| - 1)^3 \sinh^6 \left( \operatorname{Ar} \operatorname{ctgh} \sqrt{|x_1|} - \frac{1}{2} \frac{L}{c} \frac{H_1}{\sqrt{|x_1|}} \right) \\ &= (|x_1| - 1)^3 \sinh^6 \frac{1}{2} \left( \ln \frac{\sqrt{|x_1|} + 1}{\sqrt{|x_1|} - 1} - \frac{L}{c} \frac{H_1}{\sqrt{|x_1|}} \right). \end{aligned} \quad (7.2^*)$$

Die abgeleiteten Formeln benutzen wir nun zur numerischen Überprüfung der Hypothese von Hoyle<sup>4)</sup> und McCrea<sup>3)</sup>:

Die astronomischen Beobachtungen zeigen, daß die mittlere Massendichte im Weltall  $\varrho_1 \cong 10^{-29} \div 10^{-28} \text{ g/cm}^3$  beträgt. Der heutige Wert des Hubble's Faktors der kosmischen Expansion<sup>23)</sup> ist  $H_1 = 5,8 \cdot 10^{-18} \text{ sec}^{-1}$ , wozu  $1/H_1 = 5,4 \cdot 10^9$  Jahre und nach Gl. (4.8)  $\varrho_{H1} = 6,1 \cdot 10^{-29} \text{ g/cm}^3$  entspricht. Die Beziehungen (4.9a, b) sind daher nicht imstande zu entscheiden, ob die Welt sphärisch oder pseudosphärisch ist.

a) Nehmen wir an, daß  $6,1 \cdot 10^{-29} \text{ g/cm}^3 < \varrho_1 < 10^{-28} \text{ g/cm}^3$ , so ist die Welt sphärisch und  $x_1 > 1,5$ . Es sei die Entfernung eines beobachteten Objektes  $10^9$  Licht-Jahre. Für  $x_1 = 1,5$  betrug die mittlere Massendichte im Zeitpunkt, wann sich das Ereignis abspielte,  $\varrho_2 \cong 1,8 \varrho_1$ . Falls das Ereignis heute  $5 \cdot 10^9$  Licht-Jahre entfernt ist, so finden wir  $\varrho_2 \cong 8,8 \varrho_1$ .

b) Nehmen wir nun an, daß  $10^{-29} \text{ g/cm}^3 < \varrho_1 < 6,1 \cdot 10^{-29} \text{ g/cm}^3$ , so ist die Welt pseudosphärisch und  $x_1 < -1,2$ . Wenn  $x_1 = -1,2$ , so finden wir  $\varrho_2 \cong 1,9 \varrho_1$  für die heutige Entfernung  $10^9$  Licht-Jahre und  $\varrho_2 \cong 19 \varrho_1$  für die Entfernung  $5 \cdot 10^9$  Licht-Jahre.

Wenn wir die Unsicherheit bei der Abschätzung der mittleren Massendichte in Rechnung nehmen, so ergeben sich aus diesen Zahlenangaben keine genügenden Gründe zugunsten des höchst hypothetischen Gedanken von der kontinuierlichen Erschaffung der Materie im Weltall.

Dagegen gibt es aber einen schwerwiegenden Grund zugunsten der Hypothese von der kontinuierlichen und reversiblen Transformation der gravitierenden Masse in eine nichtgravitierende oder antigravitierende Form, wie sie mit der Funktion  $\Pi(G)$  erklärt wird. Unsere Untersuchung im Abschnitt 4 hat nämlich gezeigt, daß die Welt mit konstanter Gesamtmasse nur die Friedmansche sein kann. Ihr Radius sinkt nach Gln. (4.10a, b) in gewissen Zeitpunkten bis auf Null, wodurch die Massendichte zugleich unendlich wird. Mit Hilfe unserer Hypothese sind wir imstande verschiedene Modelle des Weltalls zu konstruieren, die durch die singularen Zustände, deren Vorkommen Bonnor<sup>24)</sup> für ein Wunder hält, überhaupt nicht hindurchtreten. Zur Untersuchung dieser Modelle dient uns die Gl. (4.1), aus der wir die Funktion  $\Pi(G)$  berechnen, wobei der Verlauf von  $G(t)$  so zu wählen ist, daß der Radius  $G(t)$  nie auf Null sinkt. Dieses Verfahren eröffnet einen breiten Weg zu spekulativen Betrachtungen aller Art, denen erst die künftige unitäre Feldtheorie, die sowohl die Quanten-Erscheinungen, als auch die allgemeine Relativitätstheorie umfassen muß, einen festen Boden geben wird.

<sup>23)</sup> M. L. Humason, N. U. Mayall u. A. R. Sandage, *Astr. J.* **61**, 97 (1956).

<sup>24)</sup> W. B. Bonnor, *Ann. Inst. H. Poincaré* **15**, 158 (1957).

Prag, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, ČSSR.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1960.

# Über die mathematischen Grundlagen der quantenmechanischen Elektronentheorie in unendlichen Kristallgittern<sup>1)</sup>

Von Olaf Tamaschke

## Inhaltsübersicht

Die Elektronentheorie in unendlichen Kristallgittern, wie sie im „Handbuch der Physik“ 24,2 von A. Sommerfeld und H. Bethe entwickelt und im Anschluß daran in zahlreichen Arbeiten benützt wurde, wird hier von ihren mathematischen Unzulänglichkeiten befreit. Der quantenmechanischen Beschreibung wird ein widerspruchsfreies mathematisches Modell zur Verfügung gestellt. Sie vollzieht sich in einem inseparablen Hilbert-Raum in möglichst enger Anlehnung an die bekannte quantenmechanische Beschreibung physikalischer Systeme in separablen Hilbert-Räumen.

Wir betrachten zunächst ein einzelnes Elektron in einem Potentialfeld mit Kristallgittersymmetrie, d. h. in einem Potentialfeld, das eine der 230 Raumgruppen des 3-dimensionalen euklidischen Raumes  $R^3$  als Symmetriegruppe  $\mathcal{G}$  besitzt. Dieses Potentialfeld kann beispielsweise von einer Konfiguration aus Atomkernen oder Atomrümpfen hervorgerufen werden, deren Symmetriegruppe die Raumgruppe  $\mathcal{G}$  ist.

Zur quantenmechanischen Beschreibung dieses physikalischen Systems benützen wir einen Hilbert-Raum  $\mathfrak{H}_3$ , der durch Vervollständigung des linearen Raumes der Bohrschen fastperiodischen Funktionen des  $R^3$  entsteht und der bei der „natürlichen“ Darstellung der 3-dimensionalen Raumgruppen vollständig reduzibel ist (Abschnitt 1).  $\mathfrak{H}_3$  ist inseparabel, d. h.  $\mathfrak{H}_3$  besitzt überabzählbar viele Basisvektoren. Dennoch läßt sich die bekannte quantenmechanische Beschreibung physikalischer Systeme in separablen Hilbert-Räumen [G. Ludwig: Die Grundlagen der Quantenmechanik. 1954] weitgehend auf den Hilbert-Raum  $\mathfrak{H}_3$  übertragen (Abschnitt 6).

Die Impulskomponenten unseres Elektrons stellen wir durch Hermitesche Operatoren  $P_j$  von  $\mathfrak{H}_3$  dar, die den Differentialoperatoren  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$  entsprechen (Abschnitt 2). Die überabzählbar vielen Basisvektoren  $e_i$  des Hilbert-Raumes  $\mathfrak{H}_3$  sind Eigenvektoren der Operatoren  $P_j$ , die daher nur ein „diskretes“ und kein „kontinuierliches“ Spektrum besitzen. Der Impuls ist somit exakt meßbar, wenn das physikalische System sich in einem Zustand befindet, der durch

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung gibt den wesentlichen Inhalt meiner Diplom-Arbeit gleichen Titels wieder, die im März 1956 dem Diplom-Prüfungsausschuß für Mathematik an der Universität Tübingen vorgelegt wurde. Tag der mündlichen Diplom-Prüfung: 4. August 1956.

einen eindimensionalen Teilraum  $\langle e_i \rangle$  gekennzeichnet wird (7.3). Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation halten wir (in ausgearbeiteter Form) dadurch aufrecht, daß wir die Hermiteschen Operatoren  $Q_j$  der Ortskoordinaten des Elektrons nicht den Koordinaten  $x_j$  entsprechen lassen, sondern den Ortsvektor  $(x_1, x_2, x_3)$  modulo der Gruppe der Gittervektoren auf die Einheitszelle des Kristallgitters reduzieren und die so reduzierten Koordinaten an Stelle der  $x_j$  zur Definition von  $Q_j$  benutzen (Abschnitt 5). Das ist gleichbedeutend mit der Ununterscheidbarkeit der Elementarzellen des Kristallgitters (7.5). Der Ort des Elektrons ist dann modulo Gitterzelle beliebig genau meßbar. In welcher Elementarzelle des Kristallgitters aber das Elektron sich befindet, ist grundsätzlich nicht zu entscheiden. Wir deuten daher das Einelektronenproblem um zur *Elementarzellentheorie* (Abschnitt 8): Wir machen die Voraussetzung, daß pro Elementarzelle des Kristallgitters ein Elektron sich „frei“ zu bewegen vermag und daß demnach im elektrisch neutralen Kristallgitter im zeitlichen Mittel in jeder Elementarzelle genau ein Elektron sich befindet. Den Erwartungswert, daß an irgendeiner Stelle des Kristallgitters ein Elektron vorhanden ist, setzen wir gleich dem (berechenbaren) Erwartungswert, daß unser „Theorieelektron“ sich an der homologen Stelle der *Einheitszelle* aufhält. Entsprechend wird der Erwartungswert, daß in einer beliebigen Elementarzelle des Gitters ein Elektron mit einem bestimmten Impuls anzutreffen ist, gleich dem Erwartungswert gesetzt, daß das „Theorieelektron“ in der *Einheitszelle* den gleichen Impuls besitzt.

Vom gleichen Typ wie die Operatoren  $Q_j$  ist auch der Operator des Gitterpotentials (Abschnitt 3). Zu seiner Definition ist nur die Kenntnis der Fourierkoeffizienten der Gitterpotentialfunktion erforderlich (3.12). Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung entspricht einem unendlichen linearen Gleichungssystem (4.6) für die Fourierkoeffizienten der Eigenvektoren  $\psi$  des Hamilton-Operators (Abschnitt 4). Diese  $\psi$  beschreiben die stationären Zustände unseres physikalischen Systems. Sie brauchen nicht alle die Gestalt  $e_i \varphi$  ( $\varphi$  gitterperiodisch) zu haben. Für die speziellen  $\psi = e_i \varphi$  stimmt aber die übliche Ortsmessung mit der unseren überein (Ende von Abschnitt 7), jedoch ist unsere Ortsmessung in jedem Zustande des Systems ausführbar.

Auf dem gleichen Wege gelangt man zu einem mathematischen Modell für das Mehrelektronenproblem. Wir geben eine kurze Darstellung im Abschnitt 9. Das dort vorgeschlagene mathematische Modell läßt sich sicherlich modifizieren und den physikalischen Erfordernissen noch besser anpassen. Bemerkungen hierzu sind im Abschnitt 10 zusammengestellt.

### 1. Der Hilbert-Raum des Einelektronenproblems

In der quantenmechanischen Behandlung physikalischer Systeme spielen Funktionenräume eine wichtige Rolle, die bei der „natürlichen Darstellung“ der Symmetriegruppe des betrachteten physikalischen Systems vollständig reduzibel sind. Es handelt sich dabei um komplexwertige Funktionen  $f$  der Ortsvektoren  $\mathbf{r}$  des „Konfigurationsraumes“. Die Symmetriegruppe besteht aus Bewegungen  $\mathbf{r}' = A \mathbf{r} + \mathbf{a}$  des „Konfigurationsraumes“, die wir mit den Paaren  $(A, \mathbf{a})$  identifizieren, wobei  $A$  eine orthogonale Abbildung und  $\mathbf{a}$  ein Vektor ist. Die Verknüpfung der Gruppenelemente wird durch

$$(A, \mathbf{a})(B, \mathbf{b}) = (AB, A\mathbf{b} + \mathbf{a}) \quad (1.1)$$

gegeben und die „natürliche Darstellung“ der Symmetriegruppe (durch Linksoperatoren) erhalten wir durch die Festsetzung

$$(A, a) f(\mathbf{r}) = f(A^{-1} \mathbf{r} - A^{-1} \mathbf{a}) = f((A, a)^{-1} \mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Das von uns betrachtete physikalische System besteht aus einem Elektron in einem gitterperiodischen Potentialfeld. Seine Symmetriegruppe  $\mathcal{G}$  ist eine der 230 Raumgruppen des 3-dimensionalen euklidischen Raumes  $R^3$ . Die Translationen  $(I, \mathbf{t})$  aus  $\mathcal{G}$  ( $I$  die identische Abbildung) bilden einen Normalteiler  $\mathcal{T}$  von  $\mathcal{G}$ .

Nun sei  $\mathcal{M}$  ein Darstellungsmodul aus komplexwertigen Funktionen bei der natürlichen Darstellung von  $\mathcal{G}$ , d. h. es gilt

- (a) Aus  $f, g \in \mathcal{M}$  folgt  $\alpha f + \beta g \in \mathcal{M}$  für beliebige komplexe Zahlen  $\alpha, \beta$ .  
 (b) Aus  $f \in \mathcal{M}$ ,  $(A, \mathbf{a}) \in \mathcal{G}$  folgt  $(A, \mathbf{a}) f \in \mathcal{M}$ . Es ist  $((A, \mathbf{a})(B, \mathbf{b})) f = (A, \mathbf{a})((B, \mathbf{b}) f)$ .

Wir setzen außerdem  $\mathcal{M}$  als irreduzibel voraus, d. h. es sei noch die folgende Bedingung erfüllt:

- (c) Ist  $\mathcal{N}$  ein von 0 verschiedener Teilmodul von  $\mathcal{M}$  mit  $(A, \mathbf{a}) \mathcal{N} \subseteq \mathcal{N}$  für alle  $(A, \mathbf{a}) \in \mathcal{G}$ , dann ist  $\mathcal{N} = \mathcal{M}$ .

(1.3) Wenn die Darstellung von  $\mathcal{G}$  auf  $\mathcal{M}$  irreduzibel und beschränkt ist, so besitzt  $\mathcal{M}$  eine Basis aus Funktionen  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r})$ , wobei  $\varphi$  eine gitterperiodische Funktion ist:

$(I, \mathbf{t}) \varphi = \varphi$  für alle  $(I, \mathbf{t})$  aus dem Normalteiler  $\mathcal{T}$  von  $\mathcal{G}$ .

Die Teilräume  $\langle \psi \rangle$  sind invariant bei  $\mathcal{T}$ .

Den Beweis für (1.3) findet man z. B. in [12, (4.14.7)].  $\mathbf{t}$  ist ein Vektor des  $R^3$  („Wellenzahlvektor“) und  $\mathbf{t} \mathbf{r}$  das innere Produkt. Umgekehrt gilt:

(1.4) Wenden wir auf eine Funktion  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r})$ ,  $\varphi$  gitterperiodisch, alle Elemente  $(A, \mathbf{a}) \in \mathcal{G}$  an, so sind die Funktionen

$$(A, \mathbf{a}) \psi(\mathbf{r}) = e^{i(A\mathbf{t})(\mathbf{r}-\mathbf{a})} \varphi(A^{-1} \mathbf{r} - A^{-1} \mathbf{a})$$

von derselben Gestalt wie  $\psi$  und spannen einen endlich dimensional  $\mathcal{G}$ -Modul auf, der vollständig reduzibel ist bei der natürlichen Darstellung von  $\mathcal{G}$ .

Denn  $\mathcal{G}/\mathcal{T}$  ist eine endliche Gruppe [12, (4.13.10)] und es gilt  $(A, \mathbf{a})^{-1}(I, \mathbf{t})(A, \mathbf{a}) = (I, A^{-1} \mathbf{t}) \in \mathcal{T}$  für alle  $(A, \mathbf{a}) \in \mathcal{G}$  und alle  $(I, \mathbf{t}) \in \mathcal{T}$ . Die Anwendung aller  $(A, \mathbf{a}) \in \mathcal{G}$  liefert daher die skalaren Vielfachen von nur endlich vielen Funktionen der Gestalt  $\varphi$ .

Wir gehen hier auf die Darstellungstheorie der Raumgruppen und damit auf die genaue Gestalt der in (1.3) genannten Basis eines irreduziblen Darstellungsmoduls  $\mathcal{M}$  nicht näher ein. Ausführliches hierüber findet man in [12], wo auch eine umfangreiche Bibliographie zu diesem Thema zur Verfügung steht. Wir ziehen aus (1.3) einige einfache, jedoch grundlegende Folgerungen für die zu entwickelnde Theorie. Wir trachten danach, einen Darstellungsmodul aus komplexwertigen Funktionen zu finden, der

1. vollständig reduzibel ist bei der natürlichen Darstellung jeder Raumgruppe  $\mathcal{G}$ , d. h. der direkte Summe von irreduziblen Darstellungsmoduln  $\mathcal{M}$  ist,
2. alle für die quantenmechanische Beschreibung „wichtigen“ Funktionen umfaßt.

Auf Grund der 1. Forderung genügt es wegen (1.3) und (1.4) ein geeignetes Erzeugendensystem aus Funktionen  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r})$  zu finden, das 2. gewährleistet.



Zu den „wichtigen“ Funktionen rechnen wir zunächst alle stetigen Funktionen  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r})$ . Dann ist  $\varphi$  eine stetige gitterperiodische Funktion. Daher gehört  $\psi$  zu den eigentlich fastperiodischen Funktionen des  $R^3$  (auch Bohrsche fastperiodische Funktionen genannt). Ihre zahlreichen schönen Eigenschaften sind ausführlich behandelt in [14, Kapitel IV], wo allerdings nur die eigentlich fastperiodischen Funktionen des  $R^1$  betrachtet werden. Die Verallgemeinerung auf den  $R^3$  ist aber leicht durchzuführen. Wir heben hier nur die für uns wichtigsten Eigenschaften hervor:

Die eigentlich fastperiodischen Funktionen des  $R^3$  bilden einen linearen Raum über dem Körper der komplexen Zahlen, in dem ein inneres Produkt definiert ist, das alle Eigenschaften des inneren Produktes eines Hilbert-Raumes besitzt. Zu je zwei eigentlich fastperiodischen Funktionen  $f, g$  existiert nämlich stets der Grenzwert

$$(f, g) = \lim_{Q \rightarrow \infty} \frac{1}{|Q|} \int_Q f(\mathbf{r}) \overline{g(\mathbf{r})} d\mathbf{r},$$

wobei  $Q$  etwa einen achsenparallelen Würfel mit dem Ursprung des benützten cartesischen Koordinatensystems als Mittelpunkt bezeichnet,  $|Q|$  den elementargeometrischen Inhalt von  $Q$  bedeutet und  $Q \rightarrow \infty$  als „Seitenlänge des Würfels  $\rightarrow \infty$ “ zu verstehen ist. Bezüglich dieses inneren Produktes bilden die Funktionen  $e_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}$  ( $\mathbf{r}$  durchläuft alle Vektoren des  $R^3$ ) ein vollständiges Orthonormalsystem. Jeder eigentlich fastperiodischen Funktion läßt sich damit eine Fourierreihe zuordnen:

$$f \sim \sum_{\mathbf{r}} (f, e_{\mathbf{r}}) e_{\mathbf{r}}.$$

Es gilt die Besselsche Ungleichung

$$\|f\|^2 = (f, f) \geq \sum_{\mu=1}^m |(f, e_{\mathbf{r}_\mu})|^2$$

für beliebige  $\mathbf{r}_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, m$ ) und die Parsevalsche Gleichung

$$\|f\|^2 = \sum_{\mathbf{r}} |(f, e_{\mathbf{r}})|^2,$$

woraus übrigens folgt, daß  $(f, e_{\mathbf{r}}) \neq 0$  höchstens für abzählbar viele Vektoren  $\mathbf{r}$  des  $R^3$  gilt. Jedoch bilden die eigentlich fastperiodischen Funktionen keinen Hilbert-Raum; denn zu einer Folge  $\{f_\mu\}$  von fastperiodischen Funktionen mit

$$\|f_\mu - f_\nu\| \rightarrow 0 \quad \text{für } \mu, \nu \rightarrow \infty$$

braucht es keine eigentlich fastperiodische Funktion  $f$  zu geben, die

$$\|f - f_\mu\| \rightarrow 0 \quad \text{für } \mu \rightarrow \infty$$

erfüllt. Die Vervollständigung zu einem Hilbert-Raum § [13, S. 366] liegt nahe. Sie wird auch durch eine weitere Überlegung erforderlich.

Die Klasse der „wichtigen“ Funktionen wird weiter sein müssen, als die Klasse der stetigen Funktionen  $\psi = e_{\mathbf{r}} \varphi$  und die Klasse der eigentlich fastperiodischen Funktionen. Man wird auf diejenigen gitterperiodischen Funktionen  $\varphi$  nicht verzichten wollen, die über die Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Kristallgitters im Lebesgueschen Sinne quadratisch integrierbar sind. (Unter „der Einheitszelle  $\mathcal{L}$ “ des Kristallgitters wollen wir stets eine Elementarzelle des Gitters verstehen, die den Nullpunkt des Koordinatensystems enthält und die dann bei allen Betrachtungen festzuhalten ist.) Diese  $\varphi$  sind nicht alle stetig und daher nicht alle eigentlich fastperiodische Funktionen. Sie bilden einen



Hilbert-Raum  $L^2(\mathcal{L})$  mit den Funktionen  $e^{i\tau t}$  ( $\tau$  ein Vektor des reziproken Gitters, d. h.  $\tau t =$  ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  für alle  $(I, t) \in \mathfrak{T}$ ) als Orthonormalbasis und wir können ihnen die Fourierreihen

$$\varphi \sim \sum_{\tau} (\varphi, e_{\tau}) e_{\tau}$$

zuordnen. Die Elemente  $\varphi$  von  $L^2(\mathcal{L})$  lassen sich mit denjenigen Elementen von  $\mathfrak{H}$  identifizieren, die in  $\mathfrak{H}$  die formal gleiche Fourierreihe besitzen, wie  $\varphi$  in  $L^2(\mathcal{L})$ . (Zur exakten Durchführung dieser Zuordnung benütze man den Eindeutigkeitssatz [14, S. 117], die Tatsache, daß in  $L^2(\mathcal{L})$  zwei gitterperiodische Funktionen  $\varphi_1, \varphi_2$  gleichgesetzt werden, wenn  $\|\varphi_1 - \varphi_2\|^2 = \sum_{\tau} |(\varphi_1, e_{\tau}) - (\varphi_2, e_{\tau})|^2 = 0$  gilt und zeige ferner, daß die stetigen gitterperiodischen Funktionen  $\varphi$  in  $L^2(\mathcal{L})$  wie in  $\mathfrak{H}$  die gleichen Fourierreihen besitzen.) Wir wollen jedoch nicht die Vervollständigung des Raumes der eigentlich fastperiodischen Funktionen zu einem Hilbert-Raum  $\mathfrak{H}$  auf dem üblichen Wege durchführen, sondern in naheliegender Weise einen Hilbert-Raum  $\mathfrak{B}_3$  konstruieren, der zu  $\mathfrak{H}$  isomorph ist.

Dazu betrachten wir alle Funktionen

$$f: \mathfrak{T} \rightarrow a_{\mathfrak{T}},$$

die jedem Vektor  $\mathfrak{T}$  des  $R^3$  eine komplexe Zahl  $a_{\mathfrak{T}}$  zuordnen mit der Eigenschaft, daß  $a_{\mathfrak{T}} \neq 0$  für höchstens abzählbar viele  $\mathfrak{T}$  gilt und daß die Summe der  $|a_{\mathfrak{T}}|^2$  konvergiert. Diese Funktionen identifizieren wir jedoch mit den formalen Fourierreihen

$$f = \sum_{\mathfrak{T}} a_{\mathfrak{T}} e_{\mathfrak{T}}, \quad \sum_{\mathfrak{T}} |a_{\mathfrak{T}}|^2 < \infty. \quad (1.5)$$

Ist  $g = \sum_{\mathfrak{T}} b_{\mathfrak{T}} e_{\mathfrak{T}}$  eine weitere Fourierreihe mit  $\sum_{\mathfrak{T}} |b_{\mathfrak{T}}|^2 < \infty$  und  $\alpha$  eine beliebige komplexe Zahl, dann sei

$$f + g = \sum_{\mathfrak{T}} c_{\mathfrak{T}} e_{\mathfrak{T}}, \quad c_{\mathfrak{T}} = a_{\mathfrak{T}} + b_{\mathfrak{T}} \quad \text{und} \quad \alpha f = \sum_{\mathfrak{T}} d_{\mathfrak{T}} e_{\mathfrak{T}}, \quad d_{\mathfrak{T}} = \alpha a_{\mathfrak{T}}. \quad (1.6)$$

Es ist  $f = g$  genau dann, wenn  $a_{\mathfrak{T}} = b_{\mathfrak{T}}$  für alle  $\mathfrak{T}$ .

Mit diesen Definitionen erhalten wir einen linearen Raum über dem Körper der komplexen Zahlen, in dem wir ein inneres Produkt

$$(f, g) = \sum_{\mathfrak{T}} a_{\mathfrak{T}} \bar{b}_{\mathfrak{T}} \quad (1.7)$$

erklären, für das man leicht die üblichen Rechenregeln bestätigt:

$$\begin{aligned} (f_1 + f_2, g) &= (f_1, g) + (f_2, g), & (\alpha f, g) &= \alpha(f, g) \\ (f, g) &= \overline{(g, f)}, & (f, f) &\geq 0 \quad (= 0 \text{ nur für } f = 0) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Außerdem gilt

$$(e_{\mathfrak{T}}, e_{\mathfrak{M}}) = \delta_{\mathfrak{T}\mathfrak{M}} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathfrak{T} = \mathfrak{M} \\ 0 & \text{für } \mathfrak{T} \neq \mathfrak{M} \end{cases}$$

und unter der Norm eines Elementes  $f$  verstehen wir

$$\|f\| = \sqrt{(f, f)}.$$

Man rechnet leicht nach, daß es zu jeder Fundamentalfolge  $\{f_{\mu}\}$  aus Fourierreihen stets eine Fourierreihe  $f$  gibt, gegen die die Folge (bezüglich der Norm) konvergiert:

$$\|f - f_{\mu}\| \rightarrow 0 \quad \text{für } \mu \rightarrow \infty.$$

Wir fassen zusammen:

(1.9) Die Fourierreihen (1.5) bilden mit den Verknüpfungen (1.6) und (1.7) einen Hilbert-Raum  $\mathfrak{B}_3$ . Die Elemente  $e_t$  ( $t$  durchläuft alle Vektoren des  $R^3$ ) bilden eine Orthonormalbasis von  $\mathfrak{B}_3$ .

Diesen Hilbert-Raum  $\mathfrak{B}_3$  benützen wir zur quantenmechanischen Beschreibung unseres physikalischen Systems. Wo immer es zweckmäßig sein sollte, kann man stets die eigentlich fastperiodischen Funktionen oder die Elemente aus  $L^2(\mathcal{L})$  mit denjenigen Elementen aus  $\mathfrak{B}_3$  identifizieren, die die gleiche Fourierreihe besitzen. Für die Fourierkoeffizienten in (1.5) ergibt sich

$$a_t = (f, e_t). \quad (1.10)$$

(1.11) Die Abbildung  $f = \sum_t (f, e_t) e_t \rightarrow \bar{f} = \sum_t \overline{(f, e_t)} e_t$  definiert einen unitären Operator  $\bar{U}$  auf  $\mathfrak{B}_3$  (der dem Übergang zur konjugiert komplexen Funktion entspricht). Es ist  $\bar{U}^2 = I$  ( $I$  der identische Operator), d. h. es gilt  $\bar{\bar{f}} = f$  für alle  $f \in \mathfrak{B}_3$ , und  $(\bar{f}, e_t) = (f, e_{-t})$ .

(1.12) Zu jeder Bewegung  $(A, a)$  des  $R^3$  definieren wir einen unitären Operator  $U_{(A, a)}$  von  $\mathfrak{B}_3$  durch

$$U_{(A, a)} e_t = e^{-i(A \cdot t)a} e_{A^{-1}t}, \quad U_{(A, a)} f = \sum_t e^{-i(A \cdot t)a} (f, e_{A^{-1}t}) e_t.$$

$\mathfrak{B}_3$  ist ein Darstellungsmodul für jede Bewegungsgruppe des  $R^3$ , die vermöge (1.12) ihre „natürliche Darstellung“ erfährt. Insbesondere können wir jede Raumgruppe  $\mathcal{G}$  des  $R^3$  auf  $\mathfrak{B}_3$  durch eine Gruppe  $U(\mathcal{G})$  aus unitären Operatoren darstellen. Wir wenden  $U(\mathcal{G})$  auf ein beliebiges Basiselement  $e_t$  an und erhalten einen endlichdimensionalen unitären Darstellungsmodul in  $\mathfrak{B}_3$ , der vollständig reduzibel ist bei der natürlichen Darstellung von  $\mathcal{G}$  (1.4) und der daher eine direkte Summe zueinander orthogonaler irreduzibler Darstellungsmoduln ist. Liegt  $e_m$  nicht im Teilraum  $\langle U(\mathcal{G}) e_t \rangle$ , dann folgt  $(U_{(A, a)} e_t, e_m) = 0$  und  $(U_{(A, a)} e_t, U_{(B, b)} e_m) = 0$ . Die Teilräume  $\langle U(\mathcal{G}) e_t \rangle$  und  $\langle U(\mathcal{G}) e_m \rangle$  sind orthogonal zueinander. Wir erhalten:

(1.13)  $\mathfrak{B}_3$  wird als Darstellungsmodul bei der natürlichen Darstellung einer beliebigen Raumgruppe  $\mathcal{G}$  von (endlichdimensionalen) irreduziblen Darstellungsmoduln aufgespannt, die paarweise orthogonal sind.

Mit den bekannten Ergebnissen der Darstellungstheorie der Raumgruppen (z. B. [12]) kann man leicht beweisen, daß jede beschränkte irreduzible Darstellung (über dem Körper der komplexen Zahlen) von  $\mathcal{G}$  auch tatsächlich auf einem Teilmodul von  $\mathfrak{B}_3$  hervorgerufen wird.

## 2. Die Operatoren der Impulskomponenten

Die Definition der Hermiteschen Operatoren  $P_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ), die umkehrbar eindeutig den Impulskomponenten unseres Elektrons zugeordnet sind, ist dadurch vorgezeichnet, daß das Problem der Spektralzerlegung des Hamilton-Operators  $H$  letzten Endes einer Eigenwertaufgabe zu einer partiellen Differentialgleichung entsprechen soll, nämlich der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

Wir betrachten zunächst die Vektorschchar  $\mathfrak{P}_3$  der „trigonometrischen Polynome“ in  $\mathfrak{B}_3$ , das sind die Elemente

$$p = \sum_{\mu=1}^m a_{t_\mu} e_{t_\mu} \quad (m \geq 1 \text{ ganz rational}).$$

Auf  $\mathfrak{B}_3$  definieren wir lineare Operatoren  $\hat{P}_j$  so, als ob die Elemente  $p$  wirklich trigonometrische Polynome mit  $e_{t_\mu}(\tau) = e^{it_\mu \tau}$  und die  $\hat{P}_j$  gleich den partiellen Ableitungen  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$  ( $\hbar = 2\pi \hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum) wären:

$$\hat{P}_j e_t = \hbar k_j e_t \quad [t = (k_1, k_2, k_3)] \quad \text{und} \quad \hat{P}_j p = \sum_{\mu=1}^m \hbar k_{\mu j} a_{t_\mu} e_{t_\mu} \quad (2.1)$$

$$[t_\mu = (k_{\mu 1}, k_{\mu 2}, k_{\mu 3})] \quad \text{für alle } p \in \mathfrak{B}_3.$$

$P_j$  hat alle orthonormierten Basisvektoren  $e_t$  von  $\mathfrak{B}_3$  zu Eigenvektoren und es ist

$$(e_t, \hat{P}_j e_m) = (\hat{P}_j e_t, e_m) = \hbar k_j \delta_{tm}.$$

(2.2) Es gilt  $(p, \hat{P}_j q) = (\hat{P}_j p, q)$  für alle  $p, q \in \mathfrak{B}_3$ .  $\hat{P}_j$  ist ein nichtbeschränkter symmetrischer Operator von  $\mathfrak{B}_3$ , dessen Definitionsbereich  $\mathfrak{D}\hat{P}_j = \mathfrak{B}_3$  dicht ist in  $\mathfrak{B}_3$ .

Wir erinnern an die Definition des Hermitesch konjugierten Operators [13, S. 392]. Die Menge der Paare  $\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix}$  ( $f, g \in \mathfrak{B}_3$ ) wird zu einem Hilbert-Raum  $B_3$  gemacht durch die Definition

$$\alpha \begin{pmatrix} f_1 \\ g_1 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} f_2 \\ g_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha f_1 + \beta f_2 \\ \alpha g_1 + \beta g_2 \end{pmatrix}, \quad \left( \begin{pmatrix} f_1 \\ g_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} f_2 \\ g_2 \end{pmatrix} \right) = (f_1, f_2) + (g_1, g_2).$$

Ein linearer Operator  $A$  von  $\mathfrak{B}_3$  mit dem Definitionsbereich  $\mathfrak{D}_A$  wird bekanntlich durch seinen Graphen  $G_A$ , d. i. die Vektorschar der Elemente  $\begin{pmatrix} f \\ A f \end{pmatrix}$  ( $f \in \mathfrak{D}_A$ ), umkehrbar eindeutig bestimmt.  $U \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f \\ -g \end{pmatrix}$  definiert einen unitären Operator  $U$  auf  $B_3$ .  $[M]$  bezeichne den von einer Teilmenge  $M$  des  $B_3$  aufgespannten Teilraum. Ist der Definitionsbereich  $\mathfrak{D}_A$  von  $A$  dicht in  $\mathfrak{B}_3$ , dann definiert der zu  $[UG_A]$  total senkrechte Teilraum

$$G_{A^*} = B_3 \ominus (U[G_A]) \quad (2.3)$$

den Graphen des zu  $A$  Hermitesch konjugierten Operators  $A^*$  [13, S. 392].

Weil  $\mathfrak{D}\hat{P}_j = \mathfrak{B}_3$  dicht ist in  $\mathfrak{B}_3$ , können wir  $\hat{P}_j^*$  bilden. Für ein beliebiges Element  $\begin{pmatrix} f \\ \hat{P}_j^* f \end{pmatrix}$  von  $G_{\hat{P}_j^*}$  gilt insbesondere

$$\left( \begin{pmatrix} f \\ \hat{P}_j^* f \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \hat{P}_j e_t \\ -e_t \end{pmatrix} \right) = \hbar k_j (f, e_t) - (\hat{P}_j^* f, e_t) = 0 \quad \text{für alle } t. \quad (2.4)$$

Umgekehrt gehört aber auch jedes Element  $\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \in B_3$  mit der Eigenschaft

$$(g, e_t) = \hbar k_j (f, e_t) \quad \text{für alle } t \quad (2.5)$$

zu  $G_{\hat{P}_j^*}$ . Daher enthält  $\mathfrak{D}\hat{P}_j^*$  genau die  $f \in \mathfrak{B}_3$ , zu denen es ein  $g \in \mathfrak{B}_3$  gibt mit der Eigenschaft (2.5).  $\hat{P}_j$  ist ein symmetrischer Operator. Folglich ist  $\hat{P}_j^* \supseteq \hat{P}_j$ , eine Erweiterung von  $\hat{P}_j$  und  $\mathfrak{D}\hat{P}_j^* \supseteq \mathfrak{D}\hat{P}_j$  ist dicht in  $\mathfrak{B}_3$ . Wir können daher

$(\hat{P}_j^*)^* = \hat{P}_j^{**}$  bilden. Es gilt  $\mathfrak{D}\hat{P}_j^{**} \subseteq \mathfrak{D}\hat{P}_j^*$ . Andererseits ist auch jedes Element  $\begin{pmatrix} f \\ \hat{P}_j^* f \end{pmatrix} (f \in \mathfrak{D}\hat{P}_j^*)$  orthogonal zu  $U[G\hat{P}_j^*]$ ; denn es ist

$$\left( \begin{pmatrix} f \\ \hat{P}_j^* f \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \hat{P}_j^* g \\ -g \end{pmatrix} \right) = (f, \hat{P}_j^* g) - (\hat{P}_j^* f, g)$$

$$= \sum_i (f, e_i) \overline{(\hat{P}_j^* g, e_i)} - \sum_i (\hat{P}_j^* f, e_i) \overline{(g, e_i)} = 0$$

für alle  $g \in \mathfrak{D}\hat{P}_j^*$  wegen (1.7), (1.10),  $(\hat{P}_j^* f, e_i) = (f, \hat{P}_j e_i) = \hbar k_j (f, e_i)$  und  $(\hat{P}_j^* g, e_i) = (g, \hat{P}_j e_i) = \hbar k_j (g, e_i)$ . Wir erhalten  $\mathfrak{D}\hat{P}_j^{**} = \mathfrak{D}\hat{P}_j^*$ , also  $\hat{P}_j^{**} = \hat{P}_j^*$ .

(2.6) Satz.  $P_j = \hat{P}_j^* (j = 1, 2, 3)$  ist ein nicht beschränkter Hermitescher Operator von  $\mathfrak{B}_3$ . Sein Definitionsbereich  $\mathfrak{D}_{P_j}$  besteht aus allen den Elementen  $f = \sum_i (f, e_i) e_i \in \mathfrak{B}_3$ , für die  $\sum_i |\hbar k_j (f, e_i)|^2 < \infty$  gilt und es ist

$$P_j f = \sum_i \hbar k_j (f, e_i) e_i.$$

Die Spektraltheorie Hermitescher Operatoren gilt bekanntlich auch in nicht-separablen Hilbert-Räumen [16]. Wir geben die Spektralzerlegung der Operatoren  $P_j$  an. Die Teilräume  $\sum_{\hbar k_j = \lambda} \langle e_i \rangle$  sind die Eigenvektorräume von  $P_j$  zum Eigenwert  $\lambda (-\infty < \lambda < +\infty)$ . Jeder Eigenwert  $\lambda$  von  $P_j$  ist überabzählbar unendlich oft entartet, d. h. die zugehörigen Eigenvektorräume sind inseparable Hilbert-Räume.

(2.7) Satz. Die Projektionsoperatoren  $E_{j\lambda} = \text{Proj} \left( \sum_{\hbar k_j \leq \lambda} \langle e_i \rangle \right)$  ( $-\infty < \lambda < +\infty$ )

bilden die Spektralschar des Hermiteschen Operators  $P_j$  und

$$P_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dE_{j\lambda}$$

ist seine Spektraldarstellung.  $P_j$  besitzt nur ein eigentliches (diskretes) Spektrum, das alle reellen Zahlen  $-\infty < \lambda < +\infty$  als Eigenwerte enthält. Es ist  $E_{j\lambda} - E_{j(\lambda-0)} = \text{Proj} \left( \sum_{\hbar k_j = \lambda} \langle e_i \rangle \right)$  der Projektionsoperator des Eigenvektorraumes von  $P_j$  zum Eigenwert  $\lambda$ .

Wir ersetzen die in separablen Hilbert-Räumen übliche Bezeichnung „diskretes“ Spektrum durch eigentliches Spektrum und „kontinuierliches“ durch uneigentliches Spektrum, um Mißverständnisse zu vermeiden. Denn in nicht-separablen Hilbert-Räumen kann (sogar ein beschränkter) Hermite-scher Operator kontinuierlich viele diskrete Eigenwerte haben. Auf genau dem gleichen Wege beweist man:

(2.8) Satz.  $P_1^l P_2^m P_3^n = R (l, m, n = 0, 1, 2, \dots)$  ist ein Hermitescher Operator von  $\mathfrak{B}_3$ . Die Basisvektoren  $e_i$  sind Eigenvektoren von  $R$  zum Eigenwert

$$\hbar^{l+m+n} k_1^l k_2^m k_3^n.$$

Der Definitionsbereich  $\mathfrak{D}_R$  besteht aus genau den  $f \in \mathfrak{B}_3$ , für die  $\sum_i |\hbar^{l+m+n} k_1^l k_2^m k_3^n (f, e_i)|^2 < \infty$  gilt und es ist

$$Rf = \sum_i \hbar^{l+m+n} k_1^l k_2^m k_3^n (f, e_i) e_i.$$

Die Projektionsoperatoren

$$E_{(l, m, n)\lambda} = \text{Proj} \left( \sum_{\hbar^{l+m+n} k_1^l k_2^m k_3^n \leq \lambda} \langle e_i \rangle \right)$$

bilden die Spektralschar von  $R$ . Die Vektorschar  $\mathfrak{L}_P = \bigcap_R \mathfrak{D}_R$  enthält  $\mathfrak{B}_3$  und ist daher dicht in  $\mathfrak{B}_3$ .

(2.9) Satz. Es gelten auf  $\mathfrak{D}_{P_j P_k} \cap \mathfrak{D}_{P_k P_j}$  die Vertauschbarkeitsrelationen  $P_j P_k - P_k P_j = 0$  ( $j, k = 1, 2, 3$ ).

Beweis. Es sei  $f \in \mathfrak{D}_{P_j P_k} \cap \mathfrak{D}_{P_k P_j}$ . Dann folgt

$$(P_j P_k f, e_t) = (f, P_j P_k e_t) = \hbar^2 k_j k_k (f, e_t),$$

weil  $P_j P_k$  ein Hermitescher Operator ist (2.8). Genau so folgt  $(P_k P_j f, e_t) = \hbar^2 k_j k_k (f, e_t)$ . Die Elemente  $P_j P_k f$  und  $P_k P_j f$  haben die gleichen Fourierkoeffizienten, sind also gleich. Daraus folgt die Behauptung.

### 3. Der Operator des Gitterpotentials

In der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ([12, (4:14.8a)] oder [29, S. 1425 (40)])

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathfrak{x}) \right] \psi(\mathfrak{x}) = E \psi(\mathfrak{x}) \quad (3.1)$$

tritt neben den Quadraten der partiellen Ableitungen im  $\Delta$ -Operator, für die wir in (2.8) die zugehörigen Hermiteschen Operatoren von  $\mathfrak{B}_3$  gefunden haben, auch noch die Multiplikation mit dem Gitterpotential  $V$  auf. Es entsteht nun die Aufgabe, einen Hermiteschen Operator von  $\mathfrak{B}_3$  zu definieren, der der Multiplikation mit  $V$  entspricht.

Zu zwei Elementen  $\varphi = \sum_t (\varphi, e_t) e_t$ ,  $f = \sum_t (f, e_t) e_t$  bilden wir das formale Produkt

$$M_\varphi f = \sum_t \left( \sum_a (\varphi, e_a) (f, e_{t-a}) \right) e_t. \quad (3.2)$$

Dies liefert genau dann ein Element aus  $\mathfrak{B}_3$ , wenn

$$\sum_t \left| \sum_a (\varphi, e_a) (f, e_{t-a}) \right|^2 < \infty. \quad (3.3)$$

Gilt (3.3) für  $\varphi, f_1$  und für  $\varphi, f_2$ , so auch für  $\varphi, \alpha f_1 + \beta f_2$  ( $\alpha, \beta$  komplexe Zahlen) und es ist

$$M_\varphi (\alpha f_1 + \beta f_2) = \alpha M_\varphi f_1 + \beta M_\varphi f_2.$$

Wir setzen  $f = e_b$ . (3.3) ist dann erfüllt:

$$M_\varphi e_b = \sum_t (\varphi, e_{t-b}) e_t, \quad (M_\varphi e_b, e_t) = (\varphi, e_{t-b}). \quad (3.4)$$

Das gleiche gilt für alle „trigonometrischen Polynome“  $p \in \mathfrak{B}_3$ . Damit erhalten wir:

(3.5) Satz. Zu jedem Element  $\varphi \in \mathfrak{B}_3$  wird durch (3.2) ein linearer Operator  $M_\varphi$  von  $\mathfrak{B}_3$  definiert, dessen Definitionsbereich  $\mathfrak{D}_{M_\varphi}$  aus genau den  $f \in \mathfrak{B}_3$  besteht, für die (3.3) gilt.  $\mathfrak{D}_{M_\varphi}$  umfaßt  $\mathfrak{B}_3$ , ist also dicht in  $\mathfrak{B}_3$ .

(3.6) Aus  $f \in \mathfrak{D}_{M_\varphi}$  folgt  $\varphi \in \mathfrak{D}_{M_f}$  und umgekehrt. Es gilt dann  $M_\varphi f = M_f \varphi$ .

Weil  $\mathfrak{D}_{M_\varphi}$  dicht ist in  $\mathfrak{B}_3$ , können wir den Hermitesch konjugierten Operator  $M_\varphi^*$  bilden (2.3). Für ein beliebiges Element  $f \in \mathfrak{D}_{M_\varphi^*}$  gilt insbesondere

$$\left( \begin{pmatrix} f \\ M_\varphi^* f \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} M_\varphi e_t \\ -e_t \end{pmatrix} \right) = (f, M_\varphi e_t) - (M_\varphi^* f, e_t) = 0. \quad (3.7)$$

Aus (1.7), (3.4) und (1.11) folgt

$$(f, M_{\varphi} e_t) = \sum_a (f, e_a) \overline{(M_{\varphi} e_t, e_a)} = \sum_a (f, e_a) \overline{(\varphi, e_{t-a})} = \sum_a (f, e_a) (\bar{\varphi}, e_{t-a}). \quad (3.8)$$

Hieraus und aus (3.7) erhalten wir

$$\sum_{\mathfrak{f}} \left| \sum_a (f, e_a) (\bar{\varphi}, e_{t-a}) \right|^2 = \sum_{\mathfrak{f}} |(f, M_{\varphi} e_t)|^2 = \sum_{\mathfrak{f}} |(M_{\varphi}^* f, e_t)|^2 < \infty,$$

weil  $f \in \mathfrak{D}_{M_{\varphi}^*}$ . Dann ist  $f \in \mathfrak{D}_{M_{\varphi}}$ . Umgekehrt: Aus  $f \in \mathfrak{D}_{M_{\varphi}}$  folgt mit (3.8) stets

$(M_{\varphi} f, e_t) = (f, M_{\varphi} e_t)$  und daher (3.7) mit  $M_{\varphi}$  an Stelle von  $M_{\varphi}^*$ . Es folgt  
(3.9) Satz. Für den zu  $M_{\varphi}$  Hermitesch konjugierten Operator gilt  $M_{\varphi}^* \subseteq M_{\bar{\varphi}}$ .

Wir ziehen eine wichtige Folgerung.

(3.10) Satz. Ist  $\varphi$  ein „reelles“ Element von  $\mathfrak{B}_3$ , d. h. gilt  $\bar{\varphi} = \varphi$ , dann ist  $M_{\varphi}^{**} = M_{\varphi}$  und  $M_{\varphi}^*$  ist ein abgeschlossener symmetrischer Operator von  $\mathfrak{B}_3$ .

Das Gitterpotential  $V$  in (3.1) ist eine reellwertige Funktion, die invariant ist bei der Raumgruppe  $\mathfrak{G}$  unseres Kristallgitters:

$$(A, a) V(\mathfrak{x}) = V(A^{-1} \mathfrak{x} - A^{-1} a) = V(\mathfrak{x}) \text{ für alle } (A, a) \in \mathfrak{G} \text{ und alle } \mathfrak{x}. \quad (3.11)$$

Insbesondere ist  $V$  invariant bei allen Translationen  $(I, t)$  aus dem Normalteiler  $\mathfrak{T}$  von  $\mathfrak{G}$ , d. h.  $V$  ist eine gitterperiodische Funktion.

(3.12) Wir setzen voraus, daß  $V$  eine reellwertige, über die Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Kristallgitters im Lebesgueschen Sinne quadratisch integrierbare Funktion ist, für die (3.11) gilt, also  $V \in L^2(\mathcal{L})$ . Es sei  $v$  dasjenige Element von  $\mathfrak{B}_3$ , das in  $\mathfrak{B}_3$  die gleiche Fourierreihe hat wie  $V$  in  $L^2(\mathcal{L})$ , und es sei  $M_{\varphi}^* = M_{\bar{\varphi}}$ . Dann gilt

$$\bar{v} = v, \quad U_{(A, a)} v = v \text{ für alle } (A, a) \in \mathfrak{G}$$

und  $M_v$  ist ein Hermitescher Operator von  $\mathfrak{B}_3$ , ein „Gitterpotentialoperator“ des Einelektronenproblems, der mit allen unitären Operatoren der Raumgruppe  $\mathfrak{G}$  vertauschbar ist:

(a) Aus  $f \in \mathfrak{D}_{M_v}$  folgt  $U_{(A, a)} f \in \mathfrak{D}_{M_v}$  für alle  $(A, a) \in \mathfrak{G}$ .

(b) Es gilt  $M_v U_{(A, a)} f = U_{(A, a)} M_v f$  für alle  $f \in \mathfrak{D}_{M_v}$  und alle  $(A, a) \in \mathfrak{G}$ .

Wir haben nur noch die Vertauschbarkeitsrelation zu beweisen. Sei  $f \in \mathfrak{D}_{M_v}$  und  $(A, a) \in \mathfrak{G}$ . Weil  $\mathfrak{D}_{U_{(A, a)}} = \mathfrak{B}_3$ , ist  $U_{(A, a)} M_v f$  erklärt. Aus (1.12), (3.2) und  $U_{(A, a)} v = v$  folgt nun:

$$\begin{aligned} (U_{(A, a)} M_v f, e_t) &= (M_v f, U_{(A, a)}^{-1} e_t) = e^{-i(A^{-1}t)(A^{-1}a)} (M_v f, e_{A^{-1}t}) \\ &= e^{-i(A^{-1}t)(A^{-1}a)} \sum_b (v, e_b) (f, e_{A^{-1}t-b}) \\ &= e^{-i(A^{-1}t)(A^{-1}a)} \sum_c (v, e_{A^{-1}c}) (f, e_{A^{-1}(t-c)}) \\ &= \sum_c e^{-i(A^{-1}c)(A^{-1}a)} (v, e_{A^{-1}c}) e^{-i(A^{-1}(t-c))(A^{-1}a)} (f, e_{A^{-1}(t-c)}) \\ &= \sum_c (v, U_{(A, a)}^{-1} e_c) (f, U_{(A, a)}^{-1} e_{t-c}) \\ &= \sum_c (v, e_c) (U_{(A, a)} f, e_{t-c}). \end{aligned}$$

Da  $\sum_{\mathfrak{f}} |(U_{(A, a)} M_v f, e_t)|^2 < \infty$ , so ergibt sich hieraus  $U_{(A, a)} f \in \mathfrak{D}_{M_v}$  und

$$(U_{(A, a)} M_v f, e_t) = (M_v U_{(A, a)} f, e_t) \text{ für alle } t, \text{ woraus die Behauptung folgt.}$$

Man rechnet leicht nach:

(3.13)  $M_{e_t}$  ist ein unitärer Operator auf  $\mathfrak{B}_3$  mit  $M_{e_t}^* = M_{e_t}^{-1} = M_{e_{-t}}$ . Es gilt  $M_{e_t} \mathfrak{D}_{M_\varphi} = \mathfrak{D}_{M_\varphi}$ ,  $M_\varphi M_{e_t} = M_{e_t} M_\varphi$  für alle  $\varphi \in \mathfrak{B}_3$  und alle  $t$ .

(3.14) Wir bezeichnen den Teilraum der Elemente  $f = \sum_{\tau} (f, e_{t+\tau}) e_{t+\tau}$  ( $\tau$  durchläuft alle Vektoren des reziproken Gitters) mit  $\mathfrak{L}_t$ . Es gilt dann  $f = M_{e_t} g$ ,  $g = M_{e_{-t}} f \in \mathfrak{L}_0$ , also  $\mathfrak{L}_t = M_{e_t} \mathfrak{L}_0$ . Weil  $\mathfrak{L}_t = \mathfrak{L}_{t+\tau}$  ist, können wir uns auf die Vektoren  $t$  aus der Einheitszelle  $\mathcal{L}_r$  des reziproken Gitters beschränken.

(3.15) Unter den Voraussetzungen von (3.12) gilt  $M_v (\mathfrak{D}_{M_v} \cap \mathfrak{L}_t) \subseteq \mathfrak{L}_t$  für alle  $t \in \mathcal{L}_r$ .

Beweis. Sei  $f \in \mathfrak{D}_{M_v} \cap \mathfrak{L}_t$ . In  $(M_v f, e_m) = \left| \sum_a (v, e_a) (f, e_{m-a}) \right|$  ist  $(v, e_a) \neq 0$  höchstens dann, wenn  $a = \tau$  ein Vektor des reziproken Gitters ist, und  $(f, e_{m-a}) \neq 0$  höchstens dann, wenn  $m - a = t + \tau'$  ist ( $\tau'$  ein Vektor des reziproken Gitters). Daher ist  $(M_v f, e_m) \neq 0$  höchstens dann, wenn  $m = t + \tau''$  ( $\tau''$  ein Vektor des reziproken Gitters). Daraus folgt  $M_v f \in \mathfrak{L}_t$ .

#### 4. Der Hamilton-Operator

Die Hamilton-Funktion unseres physikalischen Systems lautet gemäß (3.1)

$$H(p_1, p_2, p_3; q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 p_j^2 + V(q_1, q_2, q_3).$$

Dabei sind die  $p_j$  die Impulskomponenten, die  $q_j$  die Ortskoordinaten,  $m$  die Masse des Elektrons und  $V$  das Gitterpotential (pro elektrische Elementarladung des Elektrons). Dementsprechend definieren wir den Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + M_v, \quad (4.1)$$

wobei wir über  $v$  die Voraussetzungen von (3.12) machen. Als Summe Hermitescher Operatoren ist  $H$  selbst ein Hermitescher Operator mit dem Definitionsbereich

$$\mathfrak{D}_H = \left( \bigcap_{j=1}^3 \mathfrak{D}_{P_j^2} \right) \cap \mathfrak{D}_{M_v} \quad (4.2)$$

Für jedes  $f \in \mathfrak{D}_H$  gilt

$$Hf = \sum_t \left[ \frac{\hbar^2}{2m} t^2 (f, e_t) + \sum_{\tau} (v, e_{\tau}) (f, e_{t-\tau}) \right] e_t. \quad (4.3)$$

(4.4) Satz. Der Hamilton-Operator  $H$  ist mit allen Elementen der Raumgruppe  $\mathcal{G}$  vertauschbar:

(a) Aus  $f \in \mathfrak{D}_H$  folgt  $U_{(A,a)} f \in \mathfrak{D}_H$  für alle  $(A, a) \in \mathcal{G}$ .

(b) Es gilt  $U_{(A,a)} Hf = H U_{(A,a)} f$  für alle  $f \in \mathfrak{D}_H$  und alle  $(A, a) \in \mathcal{G}$ .

Beweis. Wegen (3.12) genügt es, die Aussagen (a), (b) für den Hermiteschen Operator  $D = \sum_{j=1}^3 P_j^2$  an Stelle von  $H$  zu beweisen. Es sei  $f \in \mathfrak{D}_D$ . Dann ist  $U_{(A,a)} Df$  erklärt und wir erhalten:

$$\begin{aligned} (U_{(A,a)} Df, e_t) &= (Df, U_{(A,a)}^{-1} e_t) = e^{-i(A^{-1}t)(A^{-1}a)} (Df, e_{A^{-1}t}) \\ &= e^{-i(A^{-1}t)(A^{-1}a)} \hbar^2 (A^{-1}t)^2 (f, e_{A^{-1}t}) \\ &= \hbar^2 t^2 (f, U_{(A,a)}^{-1} e_t) = \hbar^2 t^2 (U_{(A,a)} f, e_t). \end{aligned}$$



Ferner ist  $\sum_{\mathfrak{f}} |\hbar^2 \mathfrak{f}^2 (U_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{a})} f, e_{\mathfrak{f}})|^2 = \sum_{\mathfrak{f}} |(U_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{a})} Df, e_{\mathfrak{f}})|^2 < \infty$ , also  $U_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{a})} f \in \mathfrak{D}_D$  und  $(U_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{a})} Df, e_{\mathfrak{f}}) = (DU_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{a})} f, e_{\mathfrak{f}})$  für alle  $\mathfrak{f}$ . Daraus folgt die Behauptung.

Besondere physikalische Bedeutung besitzt die Spektralzerlegung des Hamilton-Operators  $H$ . (Hier wirkt sich die Tatsache fruchtbar aus, daß die Spektraltheorie Hermitescher Operatoren in beliebigen Hilbert-Räumen gültig ist [16].) Die Frage nach dem eigentlichen Spektrum von  $H$ , d. h. das Problem, alle Eigenwerte  $\alpha$  von  $H$  und die dazugehörigen Eigenvektoren  $\psi$  zu finden:

$$H\psi = \alpha\psi \quad (\psi \in \mathfrak{B}_3), \quad (4.5)$$

entspricht der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.1). Die von den Eigenvektoren  $\psi$  von  $H$  aufgespannten eindimensionalen Teilräume  $\langle \psi \rangle$  beschreiben die stationären Zustände unseres Systems und der zugehörige Eigenwert  $\alpha$  liefert die Energie, wenn sich das System im Zustand  $\langle \psi \rangle$  befindet.

Um das Eigenwertproblem (4.5) zu formulieren, brauchen nur die Fourierkoeffizienten der Gitterpotentialfunktion  $V$  bekannt zu sein. Die Eigenvektoren  $\psi \in \mathfrak{B}_3$  zum Eigenwert  $\alpha$  von  $H$  ermittelt man dann als Lösungen des Gleichungssystems

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{f}^2 - \alpha\right)(\psi, e_{\mathfrak{f}}) + \sum_{\mathfrak{r}} (v, e_{\mathfrak{r}})(\psi, e_{\mathfrak{f}-\mathfrak{r}}) = 0 \quad \text{für alle } \mathfrak{f} \quad (4.6)$$

für die Fourierkoeffizienten  $(\psi, e_{\mathfrak{f}})$  von  $\psi$ , von denen nur abzählbar viele von Null verschieden sein dürfen und für die darüber hinaus  $\sum_{\mathfrak{f}} |(\psi, e_{\mathfrak{f}})|^2 < \infty$  gelten muß. Die Summe in (4.6) läuft über alle Vektoren  $\mathfrak{r}$  des reziproken Gitters.

Weil jeder Basisvektor  $e_{\mathfrak{f}}$  Eigenvektor von  $\sum_{j=1}^3 P_j^2$  zum Eigenwert  $\hbar^2 \mathfrak{f}^2$  ist, folgt aus (3.15) unmittelbar

(4.7) Es gilt  $H(\mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}) \subseteq \mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$  für, alle  $\mathfrak{f} \in \mathcal{L}_r$ .  $H$  induziert in  $\mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$  einen Hermiteschen Operator  $H_{\mathfrak{f}}: H_{\mathfrak{f}}f = Hf$  für alle  $f \in \mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$ .

Ferner liest man an (4.3) leicht die folgenden Tatsachen ab:

(4.8) Ist  $f \in \mathfrak{D}_H$ ,  $f_{\mathfrak{f}}$  die Projektion von  $f$  in  $\mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$ , dann gilt  $f_{\mathfrak{f}} \in \mathfrak{D}_{H_{\mathfrak{f}}}$ ,  $Hf_{\mathfrak{f}} = (Hf)_{\mathfrak{f}} = H_{\mathfrak{f}}f_{\mathfrak{f}}$  und  $Hf = \sum_{\mathfrak{f}} H_{\mathfrak{f}}f_{\mathfrak{f}}$ . Als Hermitescher Operator besitzt  $H$  eine Spektral-

darstellung  $H = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dF_{\lambda}$  mit einer Spektralschar  $F_{\lambda}$ . Zu jedem Projektionsoperator  $F_{\lambda}$  gehört ein Teilraum  $\mathfrak{F}_{\lambda}$  von  $\mathfrak{B}_3$ , dessen Projektion in  $\mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$  hinein einen Teilraum  $\mathfrak{F}_{\mathfrak{f}\lambda}$  ergibt. Die Projektionsoperatoren  $F_{\mathfrak{f}\lambda}$  von  $\mathfrak{F}_{\mathfrak{f}\lambda}$  bilden die Spektralschar von  $H_{\mathfrak{f}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dF_{\mathfrak{f}\lambda}$ .

Wir untersuchen die Operatoren  $H_{\mathfrak{f}}$  von  $\mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$ , d. h. die Wirkung von  $H$  auf  $\mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$  genauer. Da die  $M_{e_{\mathfrak{f}}}$  nur eine Permutation der Fourierkoeffizienten bewirken, folgt aus (4.3)  $M_{e_{\mathfrak{f}}} \mathfrak{D}_H = \mathfrak{D}_H$  und aus (4.7) wegen (3.14)

$$HM_{e_{\mathfrak{f}}}(\mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{L}_0) \subseteq M_{e_{\mathfrak{f}}} \mathfrak{L}_0.$$

Statt  $H$  auf  $\mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{L}_{\mathfrak{f}}$ , genügt es,

$$H_{0\mathfrak{f}} = M_{e_{-\mathfrak{f}}} H M_{e_{\mathfrak{f}}} \quad (4.9)$$

auf  $\mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{Q}_0$  zu ermitteln. Sei also  $f = \sum_{\mathbf{r}} (f, e_{\mathbf{r}}) e_{\mathbf{r}} \in \mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{Q}_0 = \mathfrak{D}_{H_0 \mathbf{r}}$ . Dann ist nach (4.3) und (3.13)

$$\begin{aligned} H_{0\mathbf{r}} f &= M_{e_{-\mathbf{r}}} H \sum_{\mathbf{r}} (f, e_{\mathbf{r}}) e_{\mathbf{r}+\mathbf{r}} = M_{e_{-\mathbf{r}}} \sum_{\mathbf{r}} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{f} + \mathbf{r})^2 (f, e_{\mathbf{r}}) \right] e_{\mathbf{r}+\mathbf{r}} + M_v f \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{f}^2 f + \sum_{\mathbf{r}} \left( \sum_{j=1}^3 \frac{\hbar}{m} k_j \hbar r_j (f, e_{\mathbf{r}}) \right) e_{\mathbf{r}} + \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{r}} \hbar^2 \mathbf{r}^2 (f, e_{\mathbf{r}}) e_{\mathbf{r}} + M_v f, \end{aligned}$$

also

$$H_{0\mathbf{r}} f = \left( \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{f}^2 I + \frac{\hbar}{m} \sum_{j=1}^3 k_j P_j + \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + M_v \right) f \text{ für alle } f \in \mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{Q}_0. \quad (4.10)$$

Sucht man nur nach Lösungen  $\psi = M_{e_{\mathbf{r}}} \varphi \in \mathfrak{Q}_{\mathbf{r}}$  ( $\varphi \in \mathfrak{Q}_0$ ) des Eigenwertproblems (4.5), so ist der gitterperiodische Bestandteil  $\varphi$  von  $\psi$  eine Lösung des Eigenwertproblems

$$H_{0\mathbf{r}} \varphi = \alpha \varphi, \quad (4.11)$$

das der bekannten Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2i\mathbf{f} \nabla - \mathbf{f}^2) + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \alpha \varphi(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

entspricht ([12, 4:14.8b] oder [29, S. 1425 (42)]).

Wir fügen zwei Bemerkungen hinzu.

1. In der Literatur beschränkt man sich meistens auf Lösungen  $\psi = e_{\mathbf{r}} \varphi$  ( $\varphi$  gitterperiodisch) der Schrödinger-Gleichung (3.1). Der Hamilton-Operator  $H$  wird aber sehr viel mehr Eigenvektoren besitzen, die gleichberechtigt mit den  $e_{\mathbf{r}} \varphi$  stationäre Zustände unseres Systems beschreiben. Sind z. B.  $\psi_1 = e_{\mathbf{r}_1} \varphi_1$  und  $\psi_2 = e_{\mathbf{r}_2} \varphi_2$  Eigenvektoren von  $H$  zum Eigenwert  $\alpha$ , so auch  $\psi = \psi_1 + \psi_2$ . Wenn aber  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  kein Vektor des reziproken Gitters ist, dann hat  $\psi$  nicht mehr die Gestalt  $e_{\mathbf{r}} \varphi$ .

2. Nach (4.8) ist die Spektraldarstellung der  $H_{\mathbf{r}}$  durch die Spektraldarstellung von  $H$  eindeutig bestimmt. Wir untersuchen hier nicht die Frage, ob und wie etwa die Spektralscharen der  $H_{\mathbf{r}}$  umgekehrt die Spektralschar von  $H$  bestimmen. Erst wenn diese Frage positiv beantwortet ist, kann man sagen, daß das Eigenwertproblem (4.5) durch das Eigenwertproblem (4.11) vollständig bestimmt ist (die Lösung der Schrödinger-Gleichung (3.1) auf die Lösung der Gleichung (4.12) zurückgeführt ist). Nur für das eigentliche Spektrum von  $H$  läßt sich ohne weiteres eine Aussage machen: Sind  $f_{\mathbf{r}_i}$  höchstens abzählbar viele Lösungen von  $H_{\mathbf{r}_i} f_{\mathbf{r}_i} = \alpha f_{\mathbf{r}_i}$  (d. h.  $\varphi_{\mathbf{r}_i} = M_{e_{-\mathbf{r}_i}} f_{\mathbf{r}_i}$  genügt der Gleichung (4.11)) mit der Bedingung, daß  $\sum_{\mathbf{r}_i} \|f_{\mathbf{r}_i}\|^2 < \infty$ , dann ist  $\psi = \sum_{\mathbf{r}_i} f_{\mathbf{r}_i}$  eine Lösung von (4.5) und man erhält so alle Lösungen von (4.5) zu festem  $\alpha$  (4.8).

## 5. Die Operatoren der Ortskoordinaten

Bei anderen Einelektronenproblemen (z. B. dem Wasserstoffproblem) werden die Operatoren  $Q_j$  der Ortskoordinaten  $x_j$  des Elektrons durch die Multiplikation mit  $x_j$  definiert. Um einen Operator  $Q_j$  von  $\mathfrak{B}_3$  zu erhalten, müssen wir hier anders vorgehen. Wir betrachten die Funktionen

(5.1)  $q_j(\mathbf{r}) = x_j (j = 1, 2, 3)$ , wenn  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3) \in \mathcal{L}$ , und  $q_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}) = q_j(\mathbf{r})$  für alle Gittertranslationen  $(\mathbf{I}, \mathbf{t}) \in \mathfrak{T}$ ,  $\mathbf{r} \in \mathcal{L}$ .

Die Funktionen  $q_j$  sind über die Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Kristallgitters im Lebesgueschen Sinne quadratisch integrierbar, repräsentieren also Elemente des Hilbert-Raumes  $L^2(\mathcal{L})$ . Das Element, das in  $\mathfrak{B}_3$  die gleichen Fourierkoeffizienten besitzt wie  $q_j(x)$  in  $L^2(\mathcal{L})$ , bezeichnen wir wieder mit  $q_j$ . Es gilt  $\bar{q}_j = q_j$ , weil die Funktionen  $q_j(x)$  reellwertig sind.

(5.2) Wir definieren die Operatoren der Ortskoordinaten unseres Elektrons durch die Hermiteschen Operatoren  $Q_j = M_{q_j}$  ( $j = 1, 2, 3$ ) (3.10).

Im folgenden machen wir ständig davon Gebrauch, daß sich die Elemente von  $\mathfrak{L}_0$  mit den Elementen des Hilbert-Raumes  $L^2(\mathcal{L})$  identifizieren lassen, wobei auch das innere Produkt  $(f, g)_{\mathcal{L}}$  von  $L^2(\mathcal{L})$  in das innere Produkt  $(f, g)$  von  $\mathfrak{B}_3$  übergeht. In diesem Sinne gelten die Ergebnisse der nun in  $L^2(\mathcal{L})$  durchzuführenden Rechnungen unmittelbar auch in  $\mathfrak{L}_0$ .

Repräsentiert die Funktion  $g(x)$  ein beliebiges Element aus  $L^2(\mathcal{L})$ , so gilt

$$(q_j g, q_j g)_{\mathcal{L}} = \frac{1}{|\mathcal{L}|} \int_{\mathcal{L}} |q_j(x) g(x)|^2 dx_1 dx_2 dx_3 = \frac{1}{|\mathcal{L}|} \int_{\mathcal{L}} |x_j g(x)|^2 dx_1 dx_2 dx_3 \\ \leq \frac{c_j^2}{|\mathcal{L}|} \int_{\mathcal{L}} |g(x)|^2 dx_1 dx_2 dx_3 = c_j^2 (g, g)_{\mathcal{L}}, \text{ also}$$

(5.3)  $Q_j$  ist auf ganz  $\mathfrak{L}_0$  definiert, d. h.  $\mathfrak{L}_0 \subseteq \mathfrak{D}_{Q_j}$ , und es gilt  $\|Q_j g\| \leq c_j \|g\|$  für alle  $g \in \mathfrak{L}_0$ ;  $c_j = \max_{x \in \mathcal{L}} |x_j|$ .

Aus (3.13) folgt außerdem

(5.4) Es ist  $Q_j(M_{e_1} g) = M_{e_1}(Q_j g)$  für alle  $g \in \mathfrak{L}_0$ , d. h. es ist  $\mathfrak{L}_1 \subseteq \mathfrak{D}_{Q_j}$  für alle  $f \in \mathfrak{L}_1$ . Weil  $M_{e_1}$  ein unitärer Operator ist, so gilt  $\|Q_j f\| \leq c_j \|f\|$  für alle  $f \in \mathfrak{L}_1$ .

Bezeichnen wir die Projektion eines beliebigen Elementes  $f \in \mathfrak{B}_3$  in  $\mathfrak{L}_1$  hinein wieder mit  $f_t$ , so ist  $f = \sum_{t \in \mathcal{L}_r} f_t$  und  $\sum_{t \in \mathcal{L}_r} \|Q_j f_t\|^2 \leq c_j^2 \|f\|^2$ . Folglich liegt  $f$  in  $\mathfrak{D}_{Q_j}$  und es ist  $Q_j f = \sum_{t \in \mathcal{L}_r} Q_j f_t$ .

(5.5) Satz.  $Q_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) ist ein beschränkter (und damit überall definierter) Hermitescher Operator von  $\mathfrak{B}_3$  mit  $\|Q_j f\| \leq c_j \|f\|$  für alle  $f \in \mathfrak{B}_3$ ,  $c_j = \max_{x \in \mathcal{L}} |x_j|$ .

Für die Spektralschar  $G_{j,\lambda}$  von  $Q_j$  gilt daher

$$G_{j,\lambda} = \begin{cases} 0 & \text{für } \lambda < -c_j \\ I & \text{für } \lambda > c_j \end{cases}, \\ Q_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dG_{j,\lambda} = \int_{-c_j}^{c_j} \lambda dG_{j,\lambda}.$$

Wir bestimmen nun die Spektralschar  $G_{j,\lambda}$  von  $Q_j$  und betrachten dazu  $Q_j$  als Operator auf  $L^2(\mathcal{L})$ . Die allgemeine Theorie der Spektralzerlegung beschränkter Hermitescher Operatoren [13, S. 387] schreibt vor, zunächst die Hermiteschen Operatoren  $W_{j,\lambda} \geq 0$  aufzusuchen, die durch die Gleichungen  $W_{j,\lambda}^2 = Q_{j,\lambda}^2$ ,  $Q_{j,\lambda} = Q_j - \lambda I$  bestimmt sind und die sich als Grenzwert einer Folge monoton wachsender Hermitescher Operatoren  $Z_\nu \geq 0$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ) ergeben:  $Z_0 = 0$ ,  $Z_{\nu+1} = Z_\nu + \frac{1}{2}(Q_{j,\lambda}^2 - Z_\nu^2)$ . Da man  $Q_{j,\lambda}$  auf  $L^2(\mathcal{L})$  durch die

Multiplikation (im gewöhnlichen Sinne) jeder Funktion  $g(x)$  mit der Funktion  $q_j(x) - \lambda$  erhält, ist  $W_{j\lambda}$  bestimmt durch die Multiplikation mit der Funktion

$$w_{j\lambda}(x) = \begin{cases} x_j - \lambda, & \text{wenn } x_j \geq \lambda, \quad x \in \mathcal{L}, \\ -x_j + \lambda, & \text{wenn } x_j < \lambda, \quad x \in \mathcal{L}, \end{cases}$$

$$w_{j\lambda}(x - t) = w_{j\lambda}(x) \text{ für alle } (I, t) \in \mathfrak{I}, \quad x \in \mathcal{L}.$$

Sodann bilden wir in  $L^2(\mathcal{L})$  den Operator  $Q_{j\lambda}^+ = \frac{1}{2}(W_{j\lambda} + Q_{j\lambda})$ . Dieser Operator wird geliefert durch die Multiplikation mit der Funktion

$$q_{j\lambda}^+(x) = \begin{cases} x_j - \lambda, & \text{wenn } x_j \geq \lambda, \quad x \in \mathcal{L}, \\ 0, & \text{wenn } x_j < \lambda, \quad x \in \mathcal{L}, \end{cases}$$

$$q_{j\lambda}^+(x - t) = q_{j\lambda}^+(x) \text{ für alle } (I, t) \in \mathfrak{I}, \quad x \in \mathcal{L}.$$

Nun erhält man die Spektralschar  $G_{j\lambda}$  als Projektionsoperator des Teilraumes aller derjenigen  $f \in L^2(\mathcal{L})$ , für die  $Q_{j\lambda}^+ f = 0$  gilt. Diese Elemente werden von Funktionen  $f(x)$  repräsentiert mit der Eigenschaft

(5.6)  $f(x) = 0$  für  $x_j \geq \lambda$ ,  $x \in \mathcal{L}$  (bis auf eine Menge vom Lebesgueschen Maß 0).

Indem wir noch (5.4) heranziehen, erhalten wir

(5.7) Satz. Die Spektralschar  $G_{j\lambda}$  von  $Q_j$  ermittelt man auf folgende Weise: Im Hilbert-Raum  $L^2(\mathcal{L})$  suche man den Teilraum derjenigen Elemente auf, die von Funktionen mit der Eigenschaft (5.6) repräsentiert werden. Durch Identifizieren erhält man einen Teilraum  $\mathfrak{M}_{j\lambda}$  von  $\mathfrak{L}_0$ .  $G_{j\lambda}$  ist dann der Projektionsoperator zum Teilraum  $\mathfrak{M}_{j\lambda}$ , der von allen Teilräumen  $\mathfrak{M}_{j\lambda}$  ( $\lambda \in \mathcal{L}_j$ ) aufgespannt wird. Es gilt  $G_{j\lambda} - G_{j(\lambda-0)} = 0$  für alle reellen Zahlen  $\lambda$ .  $Q_j$  besitzt daher nur ein uneigentliches Spektrum und dieses besteht aus dem Intervall  $\left[ \min_{x \in \mathcal{L}} x_j, \right.$

$\left. \max_{x \in \mathcal{L}} x_j \right]$ .

(5.8) Es gelten die Vertauschbarkeitsrelationen  $Q_j Q_k - Q_k Q_j = 0$  für alle  $j, k = 1, 2, 3$ .

Beweis. Diese Relationen gelten in  $L^2(\mathcal{L})$ , also auch in  $\mathfrak{L}_0$ . Nach (5.4) gelten sie in jedem  $\mathfrak{L}_1$  und daher in ganz  $\mathfrak{B}_3$ .

Wir verzichten hier auf die von anderen Problemen her geläufigen Relationen  $P_j Q_k - Q_k P_j = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} I$ . Es ist nicht ohne weiteres zu sehen, ob das Produkt  $P_j Q_k$  überhaupt einen Hermiteschen Operator in  $\mathfrak{B}_3$  definiert und welche der Elemente  $Q_k f$  ( $f \in \mathfrak{B}_3$ ) im Definitionsbereich  $\mathfrak{D}_{P_j}$  liegen. Die Identifizierung des Teilraumes  $\mathfrak{L}_0$  mit  $L^2(\mathcal{L})$  ist hier mit Vorsicht heranzuziehen; denn  $P_j$  ist in  $\mathfrak{L}_0$  durch die formale Ableitung der Fourierreihen definiert, entspricht also nicht völlig der partiellen Ableitung  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}$  in  $L^2(\mathcal{L})$ .

Wir gehen auf eine Untersuchung dieser Vertauschbarkeitsrelationen hier nicht ein. Eine wichtige Folgerung aus ihnen ist (z. B. beim Wasserstoffproblem) die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation [13, S. 95], mit deren Gültigkeit für unser physikalisches System wir uns im 7. Abschnitt beschäftigen werden.

# 6. Die quantenmechanische Beschreibung des Einelektronenproblems im Hilbert-Raum $\mathfrak{H}_3$

Wir lehnen uns so eng wie möglich an die quantenmechanische Beschreibung physikalischer Systeme in separablen Hilbert-Räumen an [13, Kapitel II] und benützen dazu die folgenden Axiome:

I. Die Eigenschaften unseres physikalischen Systems werden umkehrbar eindeutig auf die Teilräume  $\mathfrak{B}$  von  $\mathfrak{H}_3$  abgebildet. Wir identifizieren die Teilräume auch mit ihren Projektionsoperatoren  $P_{\mathfrak{B}}$ . Die quantenmechanische Aussagenlogik wird festgesetzt durch die Regeln:

1. Die Verneinung von  $\mathfrak{B}$  ist das orthogonale Komplement  $\mathfrak{B}_\perp \odot \mathfrak{B}$  (Projektionsoperator  $I - P_{\mathfrak{B}}$ ).

2. „Aus  $\mathfrak{B}$  folgt  $\mathfrak{B}'$ “ genau dann, wenn  $\mathfrak{B} \leq \mathfrak{B}'$  (das ist gleichwertig mit  $P_{\mathfrak{B}} P_{\mathfrak{B}'} = P_{\mathfrak{B}} P_{\mathfrak{B}} = P_{\mathfrak{B}}$ ).

3. „ $\mathfrak{B}_1$  und  $\mathfrak{B}_2$ “ wird definiert durch  $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}_1 \cap \mathfrak{B}_2$  (größter, in  $\mathfrak{B}_1$  und  $\mathfrak{B}_2$  enthaltener Teilraum; wenn  $P_{\mathfrak{B}_1} P_{\mathfrak{B}_2} = P_{\mathfrak{B}_2} P_{\mathfrak{B}_1}$ , dann ist  $P_{\mathfrak{B}} = P_{\mathfrak{B}_1} P_{\mathfrak{B}_2}$ ).

4. „ $\mathfrak{B}_1$  oder  $\mathfrak{B}_2$ “ wird definiert durch  $\mathfrak{B} = \langle \mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2 \rangle$  (kleinster,  $\mathfrak{B}_1$  und  $\mathfrak{B}_2$  enthaltender Teilraum).

Die eindimensionalen Teilräume  $\langle f \rangle (f \in \mathfrak{H}_3)$  charakterisieren die Zustände des Systems.

II. Den Observablen  $\mathfrak{A}$  unseres physikalischen Systems sind eineindeutig die Hermiteschen Operatoren  $A$  von  $\mathfrak{H}_3$  zugeordnet. Einer Funktion  $F(\mathfrak{A})$  entspricht  $F(A)$ . Die folgenden Observablen sind definiert: die Impulskomponenten  $P_i$  durch (2.6), die Ortskoordinaten  $Q_i$  durch (5.2), das Gitterpotential  $M_v$  durch (3.12), der Hamilton-Operator  $H$  durch (4.1).

III. Gemessen werden die Eigenschaften des Systems. Befindet sich das System in einem Zustand  $\langle f \rangle$ , dann ist

$$\mu_f(P_{\mathfrak{B}}) = \langle f, P_{\mathfrak{B}} f \rangle = \|P_{\mathfrak{B}} f\|^2, \|f\| = 1 \quad (6.1)$$

der Erwartungswert einer beliebigen Eigenschaft  $P_{\mathfrak{B}}$ . Es ist  $0 \leq \mu_f(P_{\mathfrak{B}}) \leq 1$ .

Wenn  $A = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dE_{\lambda}(A)$  die Spektraldarstellung einer Observablen  $A$  ist, dann stellt der Projektionsoperator  $E_{\lambda}(A)$  die Eigenschaft dar, daß der Meßwert von  $A$  kleiner oder gleich  $\lambda$  ist. Damit ist die Messung von Observablen auf die Messung von Eigenschaften zurückgeführt.

Wir wollen uns hier mit dem in III erklärten vereinfachten Meßprozeß begnügen. Die volle Theorie des Meßprozesses in separablen Hilbert-Räumen [13, Kapitel V] läßt sich nicht ohne weiteres auf  $\mathfrak{H}_3$  übertragen. Es fehlt eine geeignete Nachbildung des Begriffes der Spur eines Hermiteschen Operators  $A \geq 0$ .

Ebenso werden wir hier nicht auf die Zeitabhängigkeit einer Observablen unseres Systems eingehen. Sie wird in separablen Hilbert-Räumen durch  $\frac{dA}{dt} = \frac{i}{\hbar} (HA - AH) + \frac{\partial A}{\partial t}$  definiert. Schon die Bildung von  $HQ_i - Q_i H$  stößt hier auf Schwierigkeiten, die wir am Ende des 5. Abschnittes angedeutet haben.

## 7. Impuls- und Ortsmessung. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation

Wir messen Impuls und Ort unseres Elektrons. Die Eigenschaft, daß die  $j$ -te Komponente des Impulses den Wert  $\lambda_j$  annimmt, wird von dem Projek-

tionsoperator  $R_{j\lambda_j} = E_{j\lambda_j} - E_{j(\lambda_j=0)} = \text{Proj} \left( \sum_{\hbar k_j = \lambda_j} \oplus \langle e_t \rangle \right)$  dargestellt (2.7).

Befindet sich unser physikalisches System in einem Zustand  $\langle f \rangle$ ,  $f \in \sum_{\hbar k_j = \lambda_j} \oplus \langle e_t \rangle$ ,

$\|f\| = 1$ , dann ist der Erwartungswert der Eigenschaft  $R_{j\lambda_j}$

$$\mu_f(R_{j\lambda_j}) = (f, R_{j\lambda_j} f) = (f, f) = 1. \quad (7.1)$$

Ist das System sogar in einem Zustand  $\langle e_t \rangle$ ,  $\hbar k_j = \lambda_j$ , dann gilt

$$\mu_{e_t}(R_{j\lambda_j}) = (e_t, R_{j\lambda_j} e_t) = (e_t, e_t) = 1 \text{ für } j = 1, 2, 3. \quad (7.2)$$

Das bedeutet aber

(7.3) *Es gibt Zustände unseres physikalischen Systems, in denen der Impuls des Elektrons exakt meßbar ist.*

Für die Spektralschar  $G_{j\lambda}$  der Ortskoordinaten  $Q_j$  hingegen gilt  $G_{j\lambda} = 0$  für  $\lambda < \text{Min}_{x \in \mathcal{L}} x_j$  und  $G_{j\lambda} = I$  für  $\lambda > \text{Max}_{x \in \mathcal{L}} x_j$  (5.7). Daraus schließen wir:

(7.4) *Der Erwartungswert dafür, daß die j-te Ortscoordinate des Elektrons  $\leq \lambda < \text{Min}_{x \in \mathcal{L}} x_j$  oder  $\geq \lambda > \text{Max}_{x \in \mathcal{L}} x_j$  ist, beträgt*

$$\mu_f(G_{j\lambda}) = (f, G_{j\lambda} f) = 0 \text{ bzw. } \mu_f(G_{j\infty} - G_{j\lambda}) = (f, (G_{j\infty} - G_{j\lambda}) f) = 0$$

in jedem Zustand  $\langle f \rangle$  unseres Systems.

Der Erwartungswert, das Elektron an einer bestimmten Stelle  $\eta$  des Kristallgitters vorzufinden, ist von Null verschieden höchstens dann, wenn  $\eta$  in dem Quader  $(\text{Min}_{x \in \mathcal{L}} x_j) \leq y_j \leq (\text{Max}_{x \in \mathcal{L}} x_j)$  liegt, der die Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des

Gitters enthält. Dort aber ist die j-te Koordinate des Elektrons beliebig genau meßbar, weil  $Q_j$  nur ein uneigentliches Spektrum hat (5.7). Es ist zweckmäßig, den Ort des Elektrons dann überhaupt nur in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Gitters zu messen.

Wir haben nun die merkwürdigen Ergebnisse (7.3) und (7.4) sinnvoll zu interpretieren. Dazu betrachten wir die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation [13, S. 95 (8.16)]:

$$\sqrt{(\text{Streuung der Impulsmessungen})} \sqrt{(\text{Streuung der Ortsmessungen})} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Wenn nach (7.3) der Impuls in gewissen Zuständen des Systems exakt meßbar ist, dann muß der Ort des Elektrons völlig unbestimmt sein. Indem wir auch (7.4) und (5.7) berücksichtigen, formulieren wir genauer:

(7.5) *Hypothese von der Ununterscheidbarkeit der Elementarzellen. Es ist grundsätzlich unmöglich zu entscheiden, in welcher Elementarzelle des Kristallgitters das Elektron sich befindet. Seine relative Lage innerhalb einer Elementarzelle ist beliebig genau meßbar, d. h. sein Ort ist „modulo der Gruppe  $\mathfrak{T}$  der Gittertranslationen“ beliebig genau meßbar. Die Ortsmessung wird in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Gitters vorgenommen mit Hilfe der Spektralscharen  $G_{j\lambda}$  der Operatoren  $Q_j$ .*

In der physikalischen Literatur wird die Ortsmessung zumeist nur in solchen Zuständen des Systems ausgeführt, die durch Funktionen der Gestalt  $\psi = e_1 \varphi$  ( $\varphi$  gitterperiodisch) gekennzeichnet werden. Der Erwartungswert, das Elektron in einem Raumgebiet  $G$  anzutreffen, wird dann durch  $\int_G |\psi|^2 \cdot dx_1 dx_2 dx_3 = \int_G |\varphi|^2 dx_1 dx_2 dx_3$  gegeben [29, S. 1424 (38)]. Wegen der Gitterperiodizität von  $\varphi$  erhält man auch bei diesem Vorgehen im Einklang mit (7.5) an homologen Stellen des Gitters gleiche Erwartungswerte. Wir zeigen nun, daß unsere Ortsmessung auf das gleiche hinausläuft.



Sei also unser System in einem Zustand  $\langle f \rangle$  mit  $f = M_{e_1} g \in \mathfrak{Q}_1$ ,  $g \in \mathfrak{Q}_0$ . Aus (5.7) und (3.13) folgt dann  $\mu_f(G_{j\lambda}) = \|G_{j\lambda} f\|^2 = \|G_{j\lambda} g\|^2$ , so daß wir  $f \in \mathfrak{Q}_0$  annehmen können. Wir betrachten einen kleinen Quader  $G: \lambda_j \leq y_j \leq \kappa_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ), der ganz in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  liegt. Die Eigenschaft, daß das Elektron sich innerhalb  $G$  befindet, ist dem Projektionsoperator  $R_G = (G_{1\kappa_1} - G_{1\lambda_1})(G_{2\kappa_2} - G_{2\lambda_2})(G_{3\kappa_3} - G_{3\lambda_3})$  zugeordnet ((5.7) und Abschnitt 6, I.3). Gehen wir wieder von  $\mathfrak{Q}_0$  zu  $L^2(\mathcal{L})$  über, so verschwindet nach (5.7) die Funktion  $R_G f(\mathfrak{x})$  außerhalb  $G$  und stimmt innerhalb  $G$  mit  $f(\mathfrak{x})$  überein. Der Erwartungswert, daß im Zustand  $\langle f \rangle$  ( $f \in \mathfrak{Q}_0$ ,  $\|f\| = 1$ ) das Elektron sich innerhalb  $G$  aufhält, ist dann  $\mu_f(R_G f) = \|R_G f\|^2$  und dies ist gleich  $\frac{1}{|\mathcal{L}|} \int_G |f(\mathfrak{x})|^2 dx_1 dx_2 dx_3$ . Bis auf den Normierungsfaktor  $\frac{1}{|\mathcal{L}|}$  erhalten wir also das übliche Ergebnis. Unsere Ortsmessung ist jedoch in jedem Zustand  $\langle f \rangle$ ,  $f \in \mathfrak{B}_3$  durchführbar. Sie ist nicht auf Elemente  $f$  beschränkt, die Funktionen  $e_1 \varphi$  ( $\varphi$  gitterperiodisch) entsprechen. Nur gestattet unsere Ortsmessung dann nicht mehr die für  $f = M_{e_1} g$  ( $g \in \mathfrak{Q}_0$ ) mögliche Interpretation.

## 8. Die Elementarzellentheorie

Bisher haben wir auf das hier entwickelte mathematische Modell ein physikalisches System abgebildet, das aus einem einzelnen Elektron in einem unendlichen Kristallgitter bestand. Unsere Ergebnisse legen es nahe, unser mathematisches Modell zur Beschreibung eines anderen, der physikalischen Wirklichkeit besser angepaßten Systems heranzuziehen.

Gegeben sei ein Kristallgitter, das von einer Konfiguration aus Atomkernen oder Atomrümpfen gebildet wird, die die Raumgruppe des Kristallgitters als Symmetriegruppe besitzt. Außerdem sollen in dem Kristallgitter so viele Elektronen vorhanden sein, daß die Atomrümpfe zu vollen Atomen ergänzt werden können, und zwar so, daß sich pro Elementarzelle des Gitters (im zeitlichen Mittel über ein beliebiges, hinreichend großes Zeitintervall) genau ein Elektron „frei“ zu bewegen vermag.

Dann wollen wir das Elektron unserer bisherigen Einelektronentheorie als Theorieelektron in die Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Gitters eingeschlossen denken. Wir sehen die Einheitszelle und alles Geschehen darin als repräsentativ an für alle übrigen Elementarzellen unseres Gitters. Die Ortsmessung des Theorieelektrons in  $\mathcal{L}$  deuten wir jetzt so: Der Erwartungswert, an der Stelle  $\eta = \mathfrak{x} + \mathfrak{t}$  ( $\mathfrak{x} \in \mathcal{L}$ ,  $(I, \mathfrak{t})$  eine beliebige Gittertranslation) ein Elektron anzutreffen, ist gleich dem Erwartungswert, das Theorieelektron an der homologen Stelle  $\mathfrak{x}$  der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  vorzufinden. Die Impulsmessung wird analog formuliert: Der Erwartungswert, daß in einer beliebigen Elementarzelle des Gitters ein Elektron mit dem Impuls  $\mathfrak{p}$  sich befindet, ist gleich dem Erwartungswert, daß das Theorieelektron in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  den Impuls  $\mathfrak{p}$  besitzt. Entsprechend sind alle übrigen Aussagen der Theorie zu deuten.

Dieses Verfahren entspricht etwa dem beim Wasserstoffproblem. Dort werden Eigenschaften des makroskopischen Wasserstoffgases aus den Eigenschaften eines einzelnen Theoriewasserstoffatoms hergeleitet. Genauso steht unsere Einheitszelle  $\mathcal{L}$  stellvertretend für alle Elementarzellen des Kristallgitters.



## 9. Das Mehrelektronenproblem

Wir betrachten ein Kristallgitter aus einer Konfiguration von Atomkernen oder Atomrümpfen wie im vorangegangenen Abschnitt. Im allgemeinen wird jedoch mehr als ein Elektron pro Elementarzelle im Gitter „frei“ beweglich sein. Nehmen wir an, daß es  $n$  „freie“ Elektronen pro Elementarzelle des Gitters gibt. Um ein mathematisches Modell für die quantenmechanische Beschreibung dieses physikalischen Systems zu entwickeln, gehen wir wie beim Einelektronenproblem vor und betrachten zuerst  $n$  Elektronen in einem gitterperiodischen Potentialfeld, das die Raumgruppe  $\mathcal{G}$  als Symmetriegruppe besitzt.

Ersetzt man in den Fourierreihen (1.5) die dort benützten Vektoren  $\mathbf{t}$  des 3-dimensionalen euklidischen Raumes  $R^3$  durch Vektoren des  $3n$ -dimensionalen euklidischen Raumes  $R^{3n}$ , so gelangt man wie im Abschnitt 1 zu einem Hilbert-Raum  $\mathfrak{B}_{3n}$ . Für unsere Zwecke ist es jedoch günstiger, an Stelle der  $3n$ -dimensionalen Vektoren die  $n$ -tupel  $(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)$  von Vektoren  $\mathbf{t}_j = (k_{j1}, k_{j2}, k_{j3})$  des  $R^3$  zu verwenden. Die Elemente unseres Hilbert-Raumes  $\mathfrak{B}_{3n}$  sind also die Fourierreihen

$$f = \sum_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} a_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} e_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)}, \quad \sum_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} |a_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)}|^2 < \infty. \quad (9.1)$$

Mit dieser geringfügigen, formalen Abänderung lassen sich alle Überlegungen, die wir im  $\mathfrak{B}_3$  durchgeführt haben und die von der Dimension der Vektoren  $\mathbf{t}$  keinen Gebrauch gemacht haben, unmittelbar auf den  $\mathfrak{B}_{3n}$  übertragen. Man überzeugt sich übrigens leicht, daß  $\mathfrak{B}_{3n}$  isomorph ist zum  $n$ -fachen Tensorprodukt  $\mathfrak{B}_3^n = \mathfrak{B}_3 \times \dots \times \mathfrak{B}_3$ .

(9.2) Zu jeder Bewegung  $(A, \alpha)$  des  $R^3$  wird ein unitärer Operator  $U_{(A, \alpha)}$  von  $\mathfrak{B}_{3n}$  definiert durch

$$U_{(A, \alpha)} e_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} = e^{-i \left( \sum_{j=1}^n A \mathbf{t}_j \right) \alpha} e_{(A \mathbf{t}_1, \dots, A \mathbf{t}_n)},$$

$$U_{(A, \alpha)} f = \sum_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} e^{-i \left( \sum_{j=1}^n \mathbf{t}_j \right) \alpha} (f, e_{(A^{-1} \mathbf{t}_1, \dots, A^{-1} \mathbf{t}_n)}) e_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)}.$$

Insbesondere wird  $\mathfrak{B}_{3n}$  dadurch zum Darstellungsmodul der Raumgruppe  $\mathcal{G}$  des Kristallgitters. Da wir die  $n$  Elektronen im Gitter als „frei“ betrachten, ändert eine Permutation der  $n$  Elektronen unser physikalisches System nicht. Es sei  $\mathfrak{S}_n$  die symmetrische Permutationsgruppe auf der Ziffernmenge  $\{1, \dots, n\}$ .

(9.3) Wir definieren eine zu  $\mathfrak{S}_n$  isomorphe Gruppe unitärer Operatoren von  $\mathfrak{B}_{3n}$  durch

$$T_S e_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} = e_{(\mathbf{t}_{S(1)}, \dots, \mathbf{t}_{S(n)})},$$

$$T_S f = \sum_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} (f, e_{(\mathbf{t}_{S^{-1}(1)}, \dots, \mathbf{t}_{S^{-1}(n)})})} e_{(\mathbf{t}_1, \dots, \mathbf{t}_n)} \text{ für alle } S \in \mathfrak{S}_n.$$

(9.4) Es gilt  $U_{(A, \alpha)} T_S = T_S U_{(A, \alpha)}$  für alle Bewegungen  $(A, \alpha)$  des  $R^3$  und alle Permutationen  $S \in \mathfrak{S}_n$ .

Die Symmetriegruppe unseres physikalischen Systems enthält somit eine Gruppe, die zum direkten Produkt  $\mathcal{G} \times \mathfrak{S}_n$  isomorph ist.

(9.5) Der Hermitesche Operator  $P_{hj}$  der  $j$ -ten Impulskomponente des  $h$ -ten Elektrons wird (analog zum Abschnitt 2) erklärt durch

$$P_{hj} e_{(t_1, \dots, t_n)} = \hbar k_{hj} e_{(t_1, \dots, t_n)},$$

$$P_{hj} f = \sum_{(t_1, \dots, t_n)} \hbar k_{hj}(f, e_{(t_1, \dots, t_n)}) e_{(t_1, \dots, t_n)}, \text{ wenn } f \in \mathfrak{D}_{P_{hj}},$$

$$\text{d. h. wenn } \sum_{(t_1, \dots, t_n)} |\hbar k_{hj}(f, e_{(t_1, \dots, t_n)})|^2 < \infty.$$

Ebenso wie im Abschnitt 3 weist man nach, daß zu jedem Element  $\varphi \in \mathfrak{B}_{3n}$  ein Operator  $M_\varphi$ , die formale Multiplikation mit  $\varphi$  existiert.  $M_\varphi$  ist Hermitisch wenn

$$\bar{\varphi} = \sum_{(t_1, \dots, t_n)} (\varphi, e_{(-t_1, \dots, -t_n)}) e_{(t_1, \dots, t_n)} = \varphi \text{ gilt.}$$

(9.6) Ist  $q_j = \sum_{\tau} (q_j, e_\tau) e_\tau$  das Element von  $\mathfrak{B}_3$ , dessen Operator  $M_{q_j} = Q_j$ , ergibt (5.2), dann ist

$$q_{hj} = \sum_{(t_1, \dots, t_n)} a_{(t_1, \dots, t_n)} e_{(t_1, \dots, t_n)},$$

$$a_{(t_1, \dots, t_n)} = \begin{cases} (q_j, e_\tau), & \text{wenn } (t_1, \dots, t_h, \dots, t_n) = (0, \dots, \tau, \dots, 0) \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

ein „reelles“ Element von  $\mathfrak{B}_{3n}$  und wir erklären  $Q_{hj} = M_{q_{hj}}$  als den Hermiteschen Operator der  $j$ -ten Ortskoordinate des  $h$ -ten Elektrons.

(9.7) Das Element  $v = \sum_{\tau} (v, e_\tau) e_\tau \in \mathfrak{B}_3$  genüge den Voraussetzungen von (3.12).

Wir setzen

$$v_h = \sum_{(t_1, \dots, t_n)} b_{(t_1, \dots, t_n)} e_{(t_1, \dots, t_n)},$$

$$b_{(t_1, \dots, t_n)} = \begin{cases} (v, e_\tau), & \text{wenn } (t_1, \dots, t_h, \dots, t_n) = (0, \dots, \tau, \dots, 0) \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Der Hermitesche Operator  $M_{v_h}$  liefert dann die Wirkung des Gitterpotentials auf das  $h$ -te Elektron.

Wir setzen zwei Exemplare des  $R^3$  zu einem  $R^6$  zusammen, dessen Punkte von den Ortsvektoren  $(\xi_h, \xi_j)$  gekennzeichnet sein mögen.  $\mathcal{L}$  ist die Einheitszelle des Kristallgitters. Auf dem  $R^6$  definieren wir die Funktion

$$w_{hj}(\xi_h, \xi_j) = \frac{1}{|\xi_h - \xi_j| + \delta}, \text{ wenn } \xi_h, \xi_j \in \mathcal{L},$$

$$w_{hj}(\xi_h - t_1, \xi_j - t_2) = w_{hj}(\xi_h, \xi_j) \text{ für alle Gittertranslationen}$$

$$(I, t_1), (I, t_2) \in \mathfrak{T} \text{ und alle } \xi_h, \xi_j \in \mathcal{L}.$$

Dabei ist  $\delta > 0$  eine „kleine“ Zahl, die „Minimaldistanz“ zweier Elektronen. Diese Funktion ist über  $\mathcal{L} \times \mathcal{L}$  im Lebesgueschen Sinne quadratisch integrierbar, besitzt also im Hilbert-Raum  $L^2(\mathcal{L} \times \mathcal{L})$  eine Fourier-Entwicklung

$$w_{hj}(\xi_h, \xi_j) \sim \sum_{r_1, r_2} a_{r_1, r_2} e^{i(r_1 \xi_h + r_2 \xi_j)}.$$

Wir ordnen ihr das Element

$$w_{hj} = \sum_{(t_1, \dots, t_n)} c_{(t_1, \dots, t_n)} e_{(t_1, \dots, t_n)},$$

$$c_{(t_1, \dots, t_n)} = \begin{cases} a_{r_1, r_2}, & \text{wenn } (t_1, \dots, t_h, \dots, t_j, \dots, t_n) = (0, \dots, r_1, \dots, r_2, \dots, 0) \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

von  $\mathfrak{B}_{3n}$  zu.

(9.8) Der Wechselwirkungsoperator zwischen dem  $h$ -ten und dem  $j$ -ten Elektron wird durch den Hermiteischen Operator  $M_{whj}$  definiert.

$$\text{Es ist } H = \frac{1}{2m} \sum_{h=1}^n \left( \sum_{j=1}^3 P_{hj}^2 \right) + \sum_{h=1}^n M_{vh} + \sum_{\substack{h,j=1 \\ h < j}}^n M_{whj} \quad (9.9)$$

der Hamilton-Operator des  $n$ -Elektronenproblems.

Das Axiomensystem der quantenmechanischen Beschreibung können wir ungeändert aus dem Abschnitt 6 übernehmen, wenn wir nur überall  $\mathfrak{B}_3$  durch  $\mathfrak{B}_{3n}$  und die Definition der wichtigsten Observablen im Abschnitt 6, II durch (9.5), (9.6), (9.7), (9.9) ersetzen. Die Spektralschar der Operatoren  $P_{hj}$ ,  $Q_{hj}$  läßt sich analog zu (2.7) und (5.7) gewinnen. Untersucht man Impuls- und Ortsmessung wie im Abschnitt 7, so stößt man wieder auf das dort diskutierte Phänomen: Es gibt Zustände des physikalischen Systems, in denen der Impuls jedes der  $n$  Elektronen exakt meßbar ist. Die Ortsmessung bei jedem der  $n$  Elektronen liefert von Null verschiedene Erwartungswerte jedoch nur in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Kristallgitters. Auch beim  $n$ -Elektronenproblem machen wir daher die Hypothese von der Ununterscheidbarkeit der Elementarzellen (7.5). Indem wir nun wieder zu einem Kristallgitter mit  $n$  Elektronen pro Elementarzelle übergehen, deuten wir unser  $n$ -Elektronenproblem zur Elementarzellentheorie um:  $n$  Theorieelektronen werden in die Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Kristallgitters eingeschlossen, die wiederum repräsentativ für alle übrigen Elementarzellen des Gitters steht. So werden z. B. die Erwartungswerte für den Impuls und den Ort der  $n$  Elektronen in einer beliebigen Elementarzelle gleich den Erwartungswerten gesetzt, die die Impuls- und Ortsmessung an den  $n$  Theorieelektronen in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  liefert.

Nun zu den stationären Zuständen unseres physikalischen Systems, auf die wir bis jetzt noch nicht eingegangen sind.  $\mathfrak{B}_{3n}$  wird als Darstellungsmodul der symmetrischen Gruppe  $\mathfrak{S}_n$  (9.3) von irreduziblen, paarweise orthogonalen Darstellungsmodulen aufgespannt. Insbesondere spannen die Elemente

$$g(t_1, \dots, t_n) = \sum_{S \in \mathfrak{S}_n} (-1)^{\text{sgn } S} \text{ wie } T_S e(t_1, \dots, t_n) \quad (9.10)$$

eindimensionale Teilräume zur antisymmetrischen Darstellung von  $\mathfrak{S}_n$  auf, d. h. zur Darstellung  $S \rightarrow (-1)^{\text{sgn } S}$ ,  $\text{sgn } S = 0, 1$  je nachdem  $S$  eine gerade oder eine ungerade Permutation ist. Die Elemente  $g(t_1, \dots, t_n)$  sind paarweise orthogonal und spannen einen Teilraum  $(\mathfrak{B}_{3n})_-$  auf, der alle Darstellungsmodulen zur antisymmetrischen Darstellung von  $\mathfrak{S}_n$  im Hilbert-Raum  $\mathfrak{B}_{3n}$  enthält. Aus (9.4) folgt

(9.11)  $(\mathfrak{B}_{3n})_-$  ist ein Darstellungsmodul der Raumgruppe  $\mathcal{G}$  des Kristallgitters.

$(\mathfrak{B}_{3n})_-$  wird jedoch nicht von den Operatoren  $P_{hj}$ ,  $Q_{hj}$  in sich übergeführt. So erzeugt z. B.

$$P_{11} g(t_1, \dots, t_n) = \sum_{S \in \mathfrak{S}_n} (-1)^{\text{sgn } S} \hbar k_{S(1)} T_S e(t_1, \dots, t_n)$$

keinen eindimensionalen Teilraum zur antisymmetrischen Darstellung von  $\mathfrak{S}_n$ , wenn  $k_{11} \neq k_{j1}$  für  $i \neq j$ . Hingegen rechnet man leicht nach:

(9.12) Es gilt  $H(\mathfrak{D}_H \cap (\mathfrak{B}_{3n})_-) \subseteq (\mathfrak{B}_{3n})_-$ ,  $H$  induziert einen Hermiteischen Operator  $H_-$  von  $(\mathfrak{B}_{3n})_-$ .

Wir schließen uns hier den Argumenten von [13, S. 221 ff.] an und formulieren das Pauli-Prinzip [13, S. 223]:

(9.13) Die stationären Zustände des  $n$ -Elektronenproblems werden von den Eigenvektoren des von  $H$  in  $(\mathfrak{B}_{3n})_-$  induzierten Hermiteischen Operators  $H_-$  geliefert.

## 10. Bemerkungen

(9.9) (10.1) Es dürfte nicht schwierig sein, den Elektronenspin in unsere mathematischen Modelle sowohl des Einelektronenproblems wie des Mehrelektronenproblems einzubeziehen.

(10.2) Das hier dargebotene mathematische Modell für das Mehrelektronenproblem liefert lediglich eine mathematisch exakte Grundstruktur. An dieser müssen sicherlich mannigfache Modifizierungen vorgenommen werden, um dieses Modell den experimentellen Tatsachen und den Erfordernissen der theoretischen Physik besser anzupassen.

(10.3) So berücksichtigen unsere Wechselwirkungsglieder  $M_{\mu h}$  des Hamilton-Operators  $H$  in (9.9) nur die Wechselwirkung der  $n$  Elektronen innerhalb einer Elementarzelle. Mit einigen Abwandlungen des Modells könnte es möglich werden, auch die Wechselwirkung mit den Elektronen benachbarter Elementarzellen zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang wäre z. B. daran zu denken, die Einheitszelle, in der sich unsere Theorie abspielt, durch eine größere Zelle, ein „Grundgebiet“, zu ersetzen.

(10.4) Schließlich werfen wir die Frage auf, ob (9.13) die richtige Formulierung des Pauli-Prinzips ist. Gehen wir zum Einelektronenproblem zurück. Sein Hamilton-Operator  $H$  induziert in den separablen Hilbert-Räumen  $\mathcal{L}_t$  Hermitesche Operatoren  $H_t$  ( $t$  ein Vektor der Einheitszelle  $\mathcal{L}$ , des reziproken Kristallgitters) (4.7). Wir nehmen an, daß die  $H_t$  ein diskretes Spektrum haben zu den abzählbar vielen diskreten Eigenwerten  $E_1(t) < E_2(t) < \dots < E_m(t) < \dots$  und daß die  $E_m(t)$  stetige Funktionen der  $t \in \mathcal{L}$ , sind, also das  $m$ -te „Energieband“ bilden.  $\varphi_{m\mu t}$  ( $\mu = 1, 2, \dots$ ) seien eine Basis des Eigenvektorraumes von  $H_t$  zum Eigenwert  $E_m(t)$  und die  $\varphi_{m\mu t}$  ( $m, \mu = 1, 2, \dots$ ,  $t \in \mathcal{L}$ ) mögen ganz  $\mathfrak{B}_{3n}$  aufspannen. Verwenden wir dann in (9.10) an Stelle der  $e(t_1, \dots, t_n)$  die Tensorprodukte  $\psi = \varphi_{m_1\mu_1 t_1} \dots \varphi_{m_n\mu_n t_n}$ , dann wäre eine mögliche Formulierung des Pauli-Prinzips die, daß in den  $\psi$  für die Faktoren  $\varphi_{m_j\mu_j t_j}$  stets  $m_j \neq m_h$  für  $j \neq h$  gilt. Anders ausgedrückt: Von unseren  $n$  Theorieelektronen in der Einheitszelle  $\mathcal{L}$  des Kristallgitters sollen keine zwei auf demselben Energieband sich befinden. Diese Formulierung ist sehr vage; denn die benützten mathematischen Voraussetzungen werden vermutlich in dieser Form nicht erfüllt sein.

## Literatur

- [1] D. G. Bell, Group Theory and Crystal Lattices. Rev. Mod. Phys. **26**, 311–320 (1954).
- [2] H. A. Bethe, Teraufspaltung in Kristallen. Ann. Phys. **3** (1929).
- [3] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski and E. Wigner, Theory of Brillouin Zones and Symmetry Properties of Wave Functions in Crystals. Physic. Rev. **50**, 50ff. (1936).
- [4] J. J. Bueckhardt, Die Bewegungsgruppen der Kristallographie. 1947.
- [5] M. I. Chodorow and M. F. Manning, Energy Bands in the Body-Centered Lattice. Physic. Rev. **52**, 731–736 (1937).
- [6] W. Döring u. V. Zehler, Gruppentheoretische Untersuchung der Elektronenbänder im Diamantgitter. Ann. Physik **13**, 214ff. (1953).
- [7] D. H. Ewing and F. Seitz, On the Electronic Constitution of Crystals LiF and LiH. Physic. Rev. **50**, 760–777 (1936).
- [8] H. Haken, Über die Struktur der Lösung des Mehrelektronenproblems im Festkörper und ein Theorem von Bloch. Zeitschr. f. Naturforschung **8a**, 228–235 (1954).
- [9] C. Herring, Effect of Time-Reversal Symmetry on Energy Bands of Crystals. Physic. Rev. **52**, 361–365 (1937).

- [10] C. Herring, Accidental Degeneracy in the Energy Bands of Crystals. *Physic. Rev.* **52**, 365–373 (1937).
- [11] F. C. von der Lage and A. H. Bethe, A Method for obtaining Electronic Eigenfunctions and Eigenvalues in Solids with an Application to Sodium. *Physic. Rev.* **71**, 612–622 (1947).
- [12] J. S. Lomont, Applications of finite groups. 1959.
- [13] G. Ludwig, Die Grundlagen der Quantenmechanik. 1954.
- [14] W. Maak, Fastperiodische Funktionen. 1950.
- [15] J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. 1932.
- [16] F. Rellich, Spektraltheorie in nicht-separablen Räumen. *Math. Ann.* **110** (1935).
- [17] F. Riesz et B. SZ.-Nagy, Lecons d'analyse fonctionnelle. 2. Aufl. 1953.
- [18] F. Seitz, A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups. *Z. Kristallogr.* **88** (1934), **90** (1935), **91** (1935), **94** (1936).
- [19] F. Seitz, On the Reduction of Space Groups. *Ann. Math.* **37** (1936).
- [20] F. Seitz, The Modern Theory of Solids. 1940.
- [21] W. Shockley, Electronic Energy Bands in Sodium Chloride. *Physic. Rev.* **50** (1936).
- [22] W. Shockley, The Empty Lattice Test of the Cellular Method in Solids. *Physic. Rev.* **52**, 866–872 (1937).
- [23] J. C. Slater, Electronic Energy Bands in Metals. *Physic. Rev.* **45** (1934).
- [24] J. C. Slater and W. Shockley, Optical Absorption by the Alkali Halides. *Physic. Rev.* **50** (1936).
- [25] A. Sommerfeld u. H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle. *Handb. d. Phys.* **24**, 2 (1933).
- [26] B. L. van der Waerden, Moderne Algebra. I, 3. Aufl. 1950 und II, 3. Aufl. 1955.
- [27] B. L. van der Waerden, Die gruppentheoretische Methode der Quantenmechanik. 1932.
- [28] G. H. Wannier, The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Physic. Rev.* **52**, 191–197 (1937).
- [29] W. Weizel, Lehrbuch der theoretischen Physik II. 1950.
- [30] E. Wigner, Über die Operation der Zeitumkehr in der Quantenmechanik. *Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl.* **1932**.
- [31] E. Wigner and F. Seitz, On the Constitution of Metallic Sodium. *Physic. Rev.* **43**, 804–810 (1933).

Tübingen, Mathematisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1960.

## **Asymptotische Phasenverschiebungen und der differentielle Streuquerschnitt der Elektronen an Atomen mit Latterschem Potential**

Von T. Tietz

### Inhaltsübersicht

In dieser Arbeit wird mit Hilfe der asymptotischen Wenzel-Kramers-Brillouinschen Näherung eine geschlossene Formel für die Phasen bei der kohärenten Streuung von Elektronen am Thomas-Fermischen Atom für das Lattersche Potential abgeleitet. Die Thomas-Fermische Funktion des freien neutralen Atoms wird hier durch die Näherungslösung von Buchdahl approximiert. Weiter wird hier der differentielle Streuquerschnitt der Elektronen für das oben erwähnte Potential abgeleitet.

In einer früheren Arbeit hat Latter<sup>1)</sup> verschiedene Thomas-Fermische Atompotentiale gründlich diskutiert. Diese Atompotentiale kann der Leser in der Monographie von Gombas<sup>2)</sup> und in der Latterschen Arbeit finden. In dieser Arbeit betrachten wir folgendes Atompotential:

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Z e^2}{r} \varphi(x) & \text{für} & \quad \frac{Z e^2}{r} \varphi(x) > \frac{e^2}{r}, \\ V(r) &= 0 & \text{für} & \quad \frac{Z e^2}{r} \varphi(x) \leq \frac{e^2}{r}. \end{aligned} \quad (1)$$

In Gl. (1) ist  $\varphi(x)$  die Thomas-Fermische Funktion des freien neutralen Atoms. Die Entfernung  $r$  vom Kern drückt sich durch die dimensionslose Variable  $x$  wie folgt aus<sup>3)</sup>:

$$x = r/\mu \text{ mit } 1/\mu = 2^{13/3} 3^{-2/3} \pi^{4/3} m e^2 \hbar^{-2} Z^{1/3}. \quad (2)$$

Hier bezeichnet  $Z$  die Ordnungszahl des Atoms,  $e$  die positive Elementarladung,  $m$  die Elektronenmasse und  $\hbar$  die Plancksche Konstante. Die radiale Schrödinger-Gleichung unseres Problems lautet:

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + [k^2 - u(r) - l(l+1)/r^2] R_l = 0$$

mit

$$u(r) = (2 m/\hbar^2) V(r) \quad \text{und} \quad k = m v/\hbar = (2 m E/\hbar^2)^{1/2},$$

<sup>1)</sup> R. Latter, Physic. Rev. **99**, 510 (1955).

<sup>2)</sup> P. Gombás, Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Wien, Springer-Verlag (1949).

<sup>3)</sup> Man vergleiche hierzu <sup>2)</sup>.

wo  $E$  die Energie des einfallenden Elektrons in großer Entfernung vom Kern bezeichnet. Für  $V(r)$  ist der Ausdruck Gl. (1) zu setzen. Die Phasenverschiebungen  $\eta_e$  (W. K. B.) kann man nach Wenzel-Kramers-Brillouin für das Potential Gl. (1) folgendermaßen berechnen:

$$\eta_l \text{ (W. K. B.)} = \int_{r_1}^{r_0} \left[ k^2 - u(r) - \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 / r^2 \right]^{1/2} dr - \int_{r_1}^{r_0} \left[ k^2 - \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 / r^2 \right]^{1/2} dr, \quad (4)$$

wo  $r_1$  die kernnahe Nullstelle des ersten und  $r_2$  die des zweiten Integranden bezeichnet. Die Größe  $r_0$  ist durch folgende Beziehung definiert:

$$\frac{r_0}{\mu} = x_0 \quad \text{mit} \quad Z\varphi(x_0) = 1; \quad (5)$$

für  $\mu$  ist der Wert einzusetzen, der der Ordnungszahl  $Z$  entspricht. Tabelle 1 zeigt die  $x_0$ -Werte als Funktion der Ordnungszahl  $Z$ .

Tabelle 1  
Die  $x_0$ -Werte für verschiedene Ordnungszahlen  $Z$

$Z$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$x_0$	0,7566	1,3977	1,9422	2,4019	2,8464	3,2356	3,5943	3,9281	4,2420
$Z$	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$x_0$	4,5363	4,8156	5,0817	5,3359	5,5792	5,8130	6,0384	6,2358	6,4659
$Z$	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$x_0$	6,6695	6,8669	7,0587	7,2452	7,4267	7,6035	7,7764	7,9455	8,1100
$Z$	29	30	31	32	33	34	35	36	37
$x_0$	8,2713	8,4342	8,5824	8,7355	8,8841	9,0332	9,1734	9,3141	9,4525
$Z$	38	39	40	41	42	43	44	45	46
$x_0$	9,5884	9,7223	9,8542	9,9837	10,1132	10,2374	10,3641	10,4860	10,6059
$Z$	47	48	49	50	51	52	53	54	55
$x_0$	10,7238	10,8420	10,9572	11,0725	11,1849	11,2961	11,4070	11,5146	11,6287
$Z$	56	57	58	59	60	61	62	63	64
$x_0$	11,7289	11,8352	11,9392	12,0414	12,1443	12,2438	12,3441	12,4432	12,5406
$Z$	65	66	67	68	69	70	71	72	73
$x_0$	12,6382	12,7329	12,8293	12,9232	13,0154	13,1090	13,1998	13,2905	13,3810
$Z$	74	75	76	77	78	79	80	81	82
$x_0$	13,4690	13,5582	13,6461	13,7319	13,8187	13,9049	13,9884	14,1735	14,1576
$Z$	83	84	85	86	87	88	89	90	91
$x_0$	14,2394	14,3224	14,4048	14,4843	14,5656	14,6452	14,7248	14,8028	14,8814
$Z$	92								
$x_0$	14,9581								

Die  $x_0$ -Werte in Tabelle 1 haben wir mit der Hilfe der exakten numerischen Werte von Kobyashi<sup>4)</sup> und Taima berechnet.

<sup>4)</sup> S. Kobyashi u. T. Taima, Table of the exact values of the T. F. function Memoirs of the Faculty of Liberal Arts and Education-Kagawa-Japan (1957).



Tabelle 1 und die Beziehung  $r_0/\mu = x_0$  erlauben uns die Größe  $r_0$  zu berechnen. Für große  $l$  werden die Phasenverschiebungen klein, und man kann in diesem Falle die beiden Nullstellen einander gleich setzen:  $r_1 = r_2$ . Die Entwicklung der Quadratwurzel ergibt für die Phasenverschiebungen  $\eta_{a,l}$  (W. K. B.) als asymptotische W. K. B.-Formel<sup>5)</sup>

$$\eta_{a,l} \text{ (W. K. B.)} = -\frac{1}{2} \int_{\left(l+\frac{1}{2}\right)/k}^{r_0} \frac{u(r) dr}{\left[k^2 - \left(l+\frac{1}{2}\right)^2/r^2\right]^{1/2}} \quad (6)$$

In einer früheren Arbeit hat der Verfasser<sup>6)</sup> gezeigt, daß an Genauigkeit die asymptotische Wenzel-Kramers-Brillouinsche Methode nicht hinter der Bornschen Näherung für die Atompotentiale zurückbleibt. Die Thomas-Fermische Funktion  $\varphi(x)$  wird hier durch die Näherungslösung von Buchdahl<sup>7)</sup> approximiert.

$$\varphi(x) = \frac{1}{(1+A x)(1+B x)(1+C x)} = \frac{\alpha}{1+A x} + \frac{\beta}{1+B x} + \frac{\gamma}{1+C x} \quad (7)$$

mit

$$\alpha = \frac{A^2}{(A-B)(A-C)}, \quad \beta = -\frac{\beta^2}{(A-B)(B-C)}, \quad \gamma = \frac{C^2}{(A-C)(B-C)} \quad (8)$$

Tabelle 2

Vergleich der numerischen Werten für  $I(\theta)$  in Einheiten  $5,66 \cdot 10^{-20}$  für das Lattersche Potential mit entsprechenden numerischen Hartreeschen Werten für  $I(\theta)$

$\frac{\sin \frac{1}{2} \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	0,1	0,2	0,3	0,4
Gl. (12) $I(\theta)$ für $Z = 14$	29131	16014	6443	2197
Gl. (12) $I(\theta)$ für $Z = 16$	35929	19755	7554	2591
Hartree $I(\theta)$ für $Z = 14$	70000	13200	4150	1830
Hartree $I(\theta)$ für $Z = 16$	57600	17400	6130	2600

$\frac{\sin \frac{1}{2} \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
Gl. (12) $I(\theta)$ für $Z = 14$	948	647	494	289	164	107	93
Gl. (12) $I(\theta)$ für $Z = 16$	1226	877	625	359	199	128	107
Hartree $I(\theta)$ für $Z = 14$	1000	610	400	275	188	130	94
Hartree $I(\theta)$ für $Z = 16$	1340	770	480	324	222	160	116

Die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind durch folgende numerische Werte festgelegt:  $A = 0,9288$ ,  $B = 0,1536$  und  $C = 0,05727$ .

<sup>5)</sup> Man vergleiche hierzu <sup>6)</sup>, dort weitere Literatur.

<sup>6)</sup> Z. Tietz, Ann. d. Physik 3 105 (1959).

<sup>7)</sup> H. A. Buchdahl, Ann. d. Physik 17, 238 (1956).

Die Anwendung von (6) auf das Thomas-Fermische Potential<sup>1)</sup> mit Hilfe von (7) und (8) ergibt für die asymptotischen Phasenverschiebungen  $\eta_{a,l}$  (W. K. B.) die Formel:

$$\eta_{a,l} \text{ (W. K. B.)} = \frac{Ze^2 m}{k \hbar^2} \left\{ \alpha \int_{1+\frac{A}{\mu k} \left(l+\frac{1}{2}\right)}^{1+\frac{Ar_0}{\mu}} \frac{dt}{t \left[ t^2 - 2t + 1 - \frac{A^2}{\mu^2 k^2} \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 \right]^{1/2}} \right. \\ \left. + \beta \int_{1+\frac{B}{\mu k} \left(l+\frac{1}{2}\right)}^{1+\frac{Br_0}{\mu}} \frac{dt}{t \left[ t^2 - 2t + 1 - \frac{B^2}{\mu^2 k^2} \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 \right]^{1/2}} \right. \\ \left. + \gamma \int_{1+\frac{C}{\mu k} \left(l+\frac{1}{2}\right)}^{1+\frac{Cr_0}{\mu}} \frac{dt}{t \left[ t^2 - 2t + 1 - \frac{C^2}{\mu^2 k^2} \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 \right]^{1/2}} \right\}. \quad (9)$$

Die in der Formel (9) auftretenden Integrale lassen sich leicht mit Hilfe der folgenden Formel auswerten:

$$\int \frac{dt}{t \sqrt{R}} = -\frac{1}{a} \ln \frac{2a + bt + 2\sqrt{aR}}{t} \quad \text{für } a > 0, \\ = \frac{1}{\sqrt{-a}} \operatorname{arctg} \frac{2a + bt}{2\sqrt{-a} \sqrt{R}} \quad \text{für } a < 0. \quad (10)$$

Der Ausdruck  $R$  in Formel (10) bedeutet  $R = a + bt + ct^2$ . Die Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sind

$$a = 1 - \frac{c^2}{\mu^2 k^2} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \quad b = -2, \quad c = 1. \quad (11)$$

Die Formeln (9), (10) und die Tabelle 1 für  $x_0 = \frac{r_0}{\mu}$  erlauben uns bei gegebener Ordnungszahl  $Z$  und gegebenem  $k$  numerisch die asymptotischen Phasenverschiebungen  $\eta_{a,l}$  (W. K. B.) für das Lattersche Potential Gl. (1) zu berechnen. Der differentielle Streuquerschnitt  $I(\vartheta)$  der Elektronen für das Lattersche Potential Gl. (1) läßt sich wie folgt schreiben:

$$I(\vartheta) = \left[ \frac{3^{4/3} k^2 Z^{1/3}}{2^{17/3} \pi^{2/3} e^2 m p_0} \int_0^{x_0} \varphi(x) \sin p x dx \right]^2. \quad (12)$$

In dieser letzten Formel ist  $p$  gegeben durch

$$p = \frac{3^{2/3} k^2 \sin \frac{\vartheta}{2}}{2^{7/3} \pi^{1/3} e^2 m Z^{1/3} \lambda}. \quad (13)$$

$\lambda$  bedeutet die Wellenlänge der Materiewelle der Elektronenstrahlen und  $\vartheta$  ist der Winkelabstand zwischen Primärstrahl und gestreutem Strahl. Für die

exakte Thomas-Fermi-Funktion des freien neutralen Atoms kann man das Integral, welches in der Formel für  $I(\theta)$ , Gl. (12), auftritt, nur numerisch berechnen. Die exakten  $x_0$ -Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 2 gibt einen Vergleich des differentiellen Streuquerschnitts  $I(\theta)$ , Gl. (12), mit den entsprechenden numerischen Hartreeschen Werten. Der Vergleich gilt für  $Z = 14$  und  $Z = 16$ .  $I(\theta)$  ist in Einheiten  $5,66 \cdot 10^{-20}$  angegeben.

Die Buchdahlsche Approximation, Gl. (7), hat den Vorteil, daß man das in der Formel (12) vorkommende Integral analytisch berechnen kann. Setzt man die Buchdahlsche Approximation in die Formel (12) ein, so bekommt man für  $I(\theta)$  folgende Näherungslösung:

$$I(\theta) = \left( \frac{3^{4/3} h^2 Z^{1/3}}{2^{17/3} \pi^{2/3} e^2 m p} \right)^2 \left\{ \frac{A}{(A-B)(A-C)} \left[ \cos \frac{p}{A} \left( (1+A x_0) - \text{Si} \frac{p}{A} \right) + \sin \frac{p}{A} \left( \text{Ci} \frac{p}{A} (1+A x_0) \right) \right] - \frac{B}{(A-B)(B-C)} \left[ \cos \frac{p}{B} \left( \text{Si} \frac{p}{B} (1+B x_0) - \text{Si} \frac{p}{B} \right) + \sin \frac{p}{B} \left( \text{Ci} \frac{p}{B} - \text{Ci} \frac{p}{B} (1+B x_0) \right) \right] + \frac{C}{(A-C)(B-C)} \left[ \cos \frac{p}{C} \left( \text{Si} \frac{p}{C} (1+C x_0) - \text{Si} \frac{p}{C} \right) + \sin \frac{p}{C} \left( \text{Ci} \frac{p}{C} - \text{Ci} \frac{p}{C} (1+C x_0) \right) \right] \right\}^2. \quad (14)$$

Die Symbole Si und Ci bedeuten

$$\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \quad \text{und} \quad \text{Ci}(x) = - \int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt. \quad (15)$$

Latter hat für das Potential Gl. (1) die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung numerisch berechnet. Die numerisch berechneten Latterschen Eigenwerte stimmen sehr genau mit den Hartreeschen überein. Die Genauigkeit der Buchdahlschen Approximation erlaubt uns den Schluß zu ziehen, daß die asymptotischen Phasenverschiebungen  $\eta_{a,l}$  (W. K. B.), Gl. (9), und der differentielle Streuquerschnitt  $I(\theta)$ , Gl. (14), sehr gute Werte im Vergleich mit den numerisch exakten Werten geben werden.

Lódź (Polen), Institut der Theoretischen Physik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1960.

# **Temperaturverhältnisse von siedenden Flüssigkeiten in Dewargefäßen**

Von E. Donth

Mit 4 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

In siedenden verflüssigten Gasen in Dewargefäßen treten größere Überhitzungen auf (im Falle des Sauerstoffes bis zu 0,6 grd). An der Oberfläche findet man einen großen Temperaturgradienten (in Sauerstoff von der Größenordnung 0,1 grd/mm). Diese Erscheinungen wurden in verschiedenen Anordnungen (auch mit Heizern) untersucht. Für kleine Wärmestromdichten an der Flüssigkeitsoberfläche liefert eine einfache hydrodynamische Betrachtung den Temperaturverlauf in der Oberflächengrenzschicht und den Überhitzungsgrad der Flüssigkeit in Abhängigkeit von Stoffgrößen und der Wärmestromdichte an der Oberfläche. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Temperaturverlauf in der Grenzschicht und dem beobachteten Überhitzungsgrad.

## **1. Einleitung**

In siedenden verflüssigten Gasen (z. B. Sauerstoff), die sich in einem Dewargefaß befinden, strömt die Wärme von den Wänden und dem Boden in das Innere der Flüssigkeit hinein und führt zur Verdampfung entweder an der Oberfläche oder im Innern in Form von Blasen. Dieser Wärmestrom bringt, wenn man die in siedenden Flüssigkeiten möglichen Überhitzungen in Betracht zieht, ein Temperaturgefälle innerhalb der Flüssigkeit hervor, das sich besonders dort bemerkbar machen wird, wo sich eine freie Konvektion nicht ausbilden kann. Dabei wird für die mittlere Temperatur des gesamten Bades ein Temperaturgradient an der Oberfläche von besonderer Bedeutung sein. In Gebieten mit großer Überhitzung wird sich das Gleichgewicht dort selbst einstellen: Blasen werden der Ausbildung von Überhitzungen in ihrer Umgebung entgegenwirken. Die Tatsache, daß es in siedenden Flüssigkeiten, die von unten „geheizt“ werden, an der Oberfläche am kältesten ist und daß an der Oberfläche ein Temperaturgradient auftritt, ist in der Literatur schon behandelt worden<sup>1)</sup>. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, diese Temperaturverhältnisse etwas näher zu untersuchen.

## **2. Temperaturverhältnisse in zylindrischen Dewargefäßen**

Versuchsanordnung: Zur Temperaturmessung wurde ein kleines Blei-Widerstandsthermometer (von der Form eines Zylindermantels von 7 mm

<sup>1)</sup> F. E. Hoare u. J. E. Zimmermann (Rev. Sci. Instr. **39** (1959) S. 184) fanden einen Temperaturgradienten an der Oberfläche von siedendem He I.

Durchmesser und 15 mm Länge) geringer Wärmekapazität (etwa  $3 \cdot 10^{-2}$  Joule/grd bei  $90^\circ\text{K}$ ) verwandt, das bei einer geringen Leistung ( $4 \cdot 10^{-5}$  Watt) ausreichende Empfindlichkeit aufwies. Es hing an dünnen Kupferzuleitungsdrähten (Gesamtquerschnitt  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) und wurde an verschiedene Stellen eines zylindrischen Dewargefäßes gebracht und dort seine Temperatur  $\vartheta$  und die Temperaturschwankung  $\Delta\vartheta$  (zeitlich mittlere quadratische Anweichung) bestimmt. Abschätzungen des Wärmeüberganges zwischen Thermometer und umgebender Flüssigkeit ergaben, daß die dabei auftretende Temperaturdifferenz unterhalb der Meßgenauigkeit (s. u.) liegt. Dieses Thermometer soll einen Probekörper darstellen, der sich im Dewargefäß befindet. Der Widerstand wurde mit einer für diesen Zweck modifizierten Thomsonbrücke gemessen: Der nicht überbrückte Zuleitungswiderstand der Masche, in welcher der zu messende Widerstand liegt, wurde durch einen zweiten Stromkreis mit Spannungsquelle stromlos gemacht und damit nach dem Kompensatorprinzip aus der Messung eliminiert. Dadurch kann erreicht werden, daß diese Masche ( $\sim$  Galvanometeraußenwiderstand) einen dem Meßwiderstand vergleichbaren Gesamtwiderstand hat, und daß die Zuleitungswiderstände aus der Messung weitgehend eliminiert werden. Die Temperaturänderungen wurden auf der Skala eines Galvanometers verfolgt. Bei  $90^\circ\text{K}$  konnten noch Änderungen von 1 mgrd sicher erfaßt werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

a) In einem zylindrischen Dewargefäß mit Sichtstreifen (30 cm Innenhöhe, 7 cm Durchmesser, Füllhöhe etwa 15 cm) siedet Sauerstoff. In der Umgebung der Achse steigt ein Blasenstrom empor. Das Thermometer inmitten des Blasenstromes zeigt einen großen Temperaturgradienten in Oberflächennähe an. Der im Innern der Flüssigkeit auftretende kleinere Temperaturgradient ist etwa von der Größe des vom hydrostatischen Druckanstieg her zu erwartenden Temperaturgradienten. Die

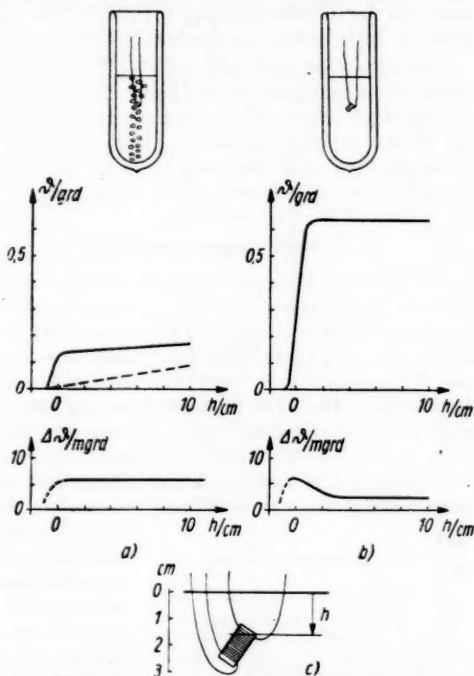


Abb. 1. Temperaturverteilung in zylindrischen Dewargefäßen,  $\vartheta$  = Temperaturdifferenz zwischen Meßpunkt und Oberfläche,  $\Delta\vartheta$  = Temperaturschwankung,  $h$  = Eintauchtiefe des Thermometers, gemessen nach c). In a) ist der hydrostatische Temperaturgradient gestrichelt eingezeichnet

mittlere Überhitzung beträgt trotz der Blasen etwa 0,15 grd. Die mittlere Temperaturschwankung beträgt etwa 6 mgrd, die etwas unregelmäßige Schwankungsperiode liegt bei etwa 20 sek. In Wandnähe ( $\sim 1$  cm) ist bei mittlerer Eintauchtiefe die Temperatur etwa 10 . . . 20 mgrd höher als in der Mitte, auch sind dort die Schwankungen etwas größer.

b) In einem zylindrischen Dewargefäß ohne Sichtstreifen siedet Sauerstoff ohne Blasen. Dort tritt ein wesentlich größerer Temperaturgradient an der Oberfläche auf, die Überhitzung beträgt etwa 0,6 grd (Füllhöhe wieder  $\sim 15$  cm). Die Schwankungen betragen im Innern etwa 2 mgrd und werden in Oberflächennähe größer, die Schwankungsperiode beträgt etwa 30 sek. Außerdem überlagern sich diesen kurzperiodischen Schwankungen Änderungen etwa von der Größenordnung 0,1 grd/h. Die große Überhitzung kann durch plötzlich herbeigeführtes starkes Sieden (Heizer) zerstört werden.

Interessant ist der Fall, daß das Thermometer selbst als Ansatzpunkt für Blasen dient und sonst weiter keine Blasen aufsteigen. Dann hängt die Überhitzung stark von der Eintauchtiefe des Thermometers ab und kann bei geringen Eintauchtiefen (schlechte Rührwirkung) etwa 0,4 grd erreichen, die Schwankungen sind aber relativ klein, da weitgehend temperaturhomogene Flüssigkeit an das Thermometer herantritt.

### 3. Der Temperaturgradient an der Oberfläche

Zur näheren Untersuchung des Temperaturgradienten an der Oberfläche dient als Thermometer ein waagerecht ausgespannter Platin-Wollaston-Draht mit einem Widerstand von  $10 \Omega/\text{cm}$ , bei  $300^\circ\text{K}$ , das entspricht einem Durchmesser von etwa  $10 \mu\text{m}$ , und einer Länge von 3,5 cm. Der Meßstrom war 1 mA, eine Abhängigkeit des Temperaturverlaufes von Meßstrom dieser Größe war nicht festzustellen. Die Flüssigkeit befand sich in einem zylindrischen Dewargefäß ohne Sichtstreifen von 7 cm innerem Durchmesser und 30 cm innerer Höhe und siedete blasenfrei. Der Draht wurde an der Oberfläche ausgerichtet. Das Gefäß wurde einige mm angehoben und dann fiel die Oberfläche durch Verdampfungsverluste der Flüssigkeit an dem Meßdraht vorbei. Aus dem zeitlichen Verlauf der Meßdrahttemperatur

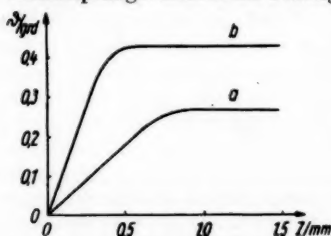


Abb. 2. Oberflächengradient im zylindrischen Dewargefäß. a) experimentell, b) nach Rechnung aus Kap. 5, Abb. 4.  $z$  = Tiefe unter der Oberfläche

und der gleichzeitig gemessenen Sinkgeschwindigkeit der Oberfläche wurde auf die stationäre Temperaturverteilung in Oberflächennähe geschlossen. Der Überhitzungsgrad konnte durch verschiedene Füllhöhen verändert werden. Bei geringeren Füllhöhen wird die Wärmestromdichte und damit der Temperaturgradient an der Oberfläche und die Überhitzung kleiner.

Abb. 2 zeigt eine Messung an flüssigem Sauerstoff. Die Temperatur steigt in einer Grenzschicht von 1 mm Dicke unterhalb der Oberfläche um 0,27 grd an und bleibt

dann konstant. Die Oberflächen-Sinkgeschwindigkeit war 4,3 mm/h. Messungen für andere Überhitzungen ( $< 0,5$  grd) in flüssigem Sauerstoff und

auch in flüssigem Stickstoff zeigen einen ähnlichen Temperaturverlauf und auch etwa die der Abb. 2 entsprechende Übereinstimmung mit dem in Kap. 5 errechneten Temperaturverlauf. Die Temperaturschwankung war etwa 0,05 grd.

#### 4. Heizer in Dewargefäßen

Ein großer Teil der Wärme, die den obersten Bereichen der Flüssigkeit zugeleitet wird (z. B. durch den Hals), führt sicher ohne einen Beitrag zur allgemeinen Überhitzung zur Verdampfung. Um die Verhältnisse quantitativ untersuchen zu können, wurde ein Metall Dewargefäß konstruiert (i. D. 4,5 cm, Innenhöhe des Vakuummantels 11 cm), das in ein Schutzbad eintaucht. Dadurch treten praktisch keine Isolationsverluste auf. Innen waren ein ringförmiger Heizer  $H_{II}$  (s. Abb. 3) einige mm unter der Oberfläche, ein Strömungs-„Schornstein“,  $S$ , in dem das Thermometer  $T$  hing und ein ringförmiger Heizer  $H_I$  unter dem Schornstein angebracht. Ein Standanzeiger und eine Kapillare zum Nachfüllen (nicht im Bild gezeigt) gestatteten, die Füllhöhe auf etwa 5 mm genau konstant zu halten. Es wurde die stationäre Temperatur  $\vartheta$  und die Temperaturschwankungen  $\Delta\vartheta$  in Abhängigkeit von den Heizleistungen beider Heizer ( $N_I$ ,  $N_{II}$ ;  $0,01 \text{ Watt} \leq N_I$ ,  $N_{II} \leq 0,25 \text{ Watt}$ ) gemessen. Dabei ergab sich folgendes: Die Temperatur am Ort des Thermometers wird im wesentlichen von der Leistung des unteren Heizers bestimmt, die Abhängigkeit vom oberen Heizer ist von sekundärer Bedeutung. Bei kleinen Heizleistungen des unteren Heizers ( $N_I \leq 0,06 \text{ Watt}$ ) treten dort keine Blasen auf (geschlossen aus der geringen Temperaturschwankung von etwa 1 mgrd) und die Temperatur stimmt für größere Heizleistungen des oberen Heizers ( $N_{II} \geq 0,15 \text{ Watt}$ ) mit einer Genauigkeit von etwa 20% mit der im Kap. 5 ermittelten Temperatur

$\vartheta_0(N_I)$ , wobei in Gleichung (11) für  $\dot{Q}$  die Leistung des unteren Heizers allein eingesetzt ist, überein. Man kann sagen, daß in diesem Leistungsbereich der Wärmeübergang der unten zugeführten in der Flüssigkeit verteilten Wärme in grober Näherung unabhängig von der in Oberflächennähe an einigen begrenzten Stellen zugeführten Wärme vor sich geht und eine bestimmte Überhitzung hervorruft. Für kleinere Heizleistungen des oberen Heizers treten komplizierte Abweichungen von den berechneten Werten auf (etwa 50%), die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß den Konvektionsströmungen Widerstände entgegengesetzt werden. Ist die untere Heizleistung größer

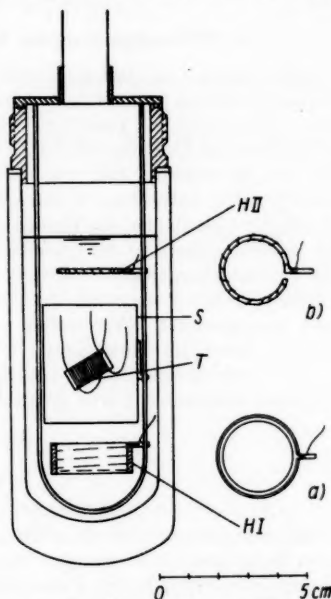


Abb. 3. Dewargefäß mit Heizeranordnung.  $T$  = Thermometer,  $S$  = „Strömungsschornstein“,  $H_I$  = unterer Heizer (vgl. a),  $H_{II}$  = oberer Heizer (vgl. b)



als 0,06 Watt, (das entspricht einer Überhitzung von etwa 0,1 grd,) dann treten Blasen auf ( $\Delta\theta \sim 3$  grd) und die beobachteten Überhitzungen werden wesentlich kleiner als die errechneten. In Dewargefäßen wie z. B. in Kap. 3 tritt das Blasensieden erst bei viel größeren Überhitzungen auf, weil die geringe Wärmestromdichte der „warmen“ Wand nicht zu solchen Überhitzungen führt, wie sie bei den kleinen Heizern lokal auftreten.

Steigert man die Heizleistung des unteren Heizers weiter, so hat die Überhitzung bei  $N_1 = 0,8$  Watt einen Maximalwert von etwa 0,2 grd, wird dann instabil (bei etwa 2 Watt) und nimmt bei Leistungen von etwa 5 Watt einen Wert von etwa 0,05 grd an.

### 5. Wärmeübergang an der siedenden Flüssigkeitsoberfläche

Wir nehmen an, daß die unmittelbar an die Dampfphase grenzende Flüssigkeitsschicht sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Dampf befindet. Dabei tritt ein relativer Druck- und Temperatursprung der Größenordnung Driftgeschwindigkeit des Dampfes zu mittlerer Molekulargeschwindigkeit auf, der in unserem Fall von der Größe 1 mgrd ist und nicht mit betrachtet wird<sup>2)</sup>. Wir betrachten einen zeitlich und örtlich konstanten Wärmestrom durch die Oberfläche, die Flüssigkeit verdampfe nur von der obersten Schicht. Da die Flüssigkeit an der Oberfläche weniger beweglich als im Innern ist, wird die Verdampfungswärme vorwiegend durch Leitung an die Oberfläche gelangen. Unterhalb dieser Grenzschicht wird die Wärme hauptsächlich durch Konvektion transportiert. Wir wollen nur geringe Überhitzungen betrachten und können dabei die Flüssigkeitsoberfläche als ruhend ansehen.

Die hydromechanischen Gleichungen von Navier und Stokes werden in folgende stationäre Form gebracht:

$$\alpha g \vartheta e_z = -\nu \Delta v \quad (1)$$

$$v \frac{\partial}{\partial x} \vartheta = a \Delta \vartheta. \quad (2)$$

Dabei ist  $\varrho \sim \varrho_0 (1 - \alpha \vartheta)$  = Dichte,  $\alpha$  = kubischer Ausdehnungskoeffizient,  $\vartheta$  = Temperaturdifferenz zur Oberfläche,  $g$  = Erdbeschleunigung,  $e_z$  = Normaleinheitsvektor in die Flüssigkeit hinein,  $\nu$  = kinematische Zähigkeit,  $v$  = Geschwindigkeit,  $a$  = Temperaturleitfähigkeit,  $\frac{\partial}{\partial x} = \left( \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial y'} \frac{\partial}{\partial z'} \right)$  der Nablaoperator,  $\Delta = \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)^2$  der Laplaceoperator. Es wurden Druck- und Trägheitseinfluß („schleichende Bewegung“) und einige Glieder 2-ter Ordnung vernachlässigt, der Vorgang wird im wesentlichen durch Auftrieb ( $\alpha \vartheta g e_z$ ) und Reibung ( $\nu \Delta v$ ) bestimmt.

In unserem Fall unterscheiden sich Aufwärts- und Abwärtsströmungen, wir machen uns folgendes Bild: Die Aufwärtsströmung wird von der unterhalb der Grenzschicht sich ausbildenden Konvektionsströmung weniger gestört, da sie sich durch ihren Auftrieb der Störung zu entziehen versucht. Dagegen fallen bei einer Störung kalte Flüssigkeitsbereiche durch ihren Abtrieb geradezu in die Konvektionsströmung hinein und werden in kleineren (schlauchartigen?) Bereichen mit fortgenommen. Nach dieser Vorstellung wird die

<sup>2)</sup> ЖЭТФ 37 (1959) S. 125, P. Я. Кучеров, Л. Э. Рикенглаз.

mittlere, stabile Temperaturverteilung vorwiegend durch die Aufwärtsströmung erzeugt, wir verwenden also näherungsweise die Gleichung für den Aufwärtsstrom:

$$\alpha g \vartheta + v \frac{d^2 w}{dz^2} = 0 \quad (3)$$

$$w \frac{d\vartheta}{dz} = a \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} \quad (4)$$

$$w \equiv v c_z. \quad (5)$$

An der Oberfläche gilt:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta &= 0, & w &= 0 \\ \frac{d\vartheta}{dz} &\equiv q = \frac{\dot{Q}}{F\lambda} \end{aligned} \right\} \text{für } z = 0. \quad (6)$$

Dabei bedeutet:  $\frac{\dot{Q}}{F}$  = Wärmestromdichte an der Oberfläche,  $\lambda$  = spezifisches Wärmeleitvermögen.

In großen Tiefen wird sich wegen möglicher freier Konvektion kein stationäres Temperaturgefälle ausbilden können:

$$\frac{d\vartheta}{dz} = 0 \text{ für } z \rightarrow \infty. \quad (7)$$

Wir eliminieren aus den Gleichungen (3) und (4) die Geschwindigkeit und substituieren

$$\vartheta(z) \equiv f(x) \cdot q \cdot d, \quad z \equiv x \cdot d, \quad d^2 \equiv \frac{v a}{\alpha g q} \quad (8)$$

und erhalten die Differentialgleichung  $\left(\frac{d}{dx} \equiv '\right)$

$$\left(\frac{f''}{f}\right)' = -f \quad (9)$$

mit den Randbedingungen

$$f(0) = 0, \quad f'(0) = 1 \quad f''(0) = 0 \quad (10)$$

$$f'(\bar{x}) = 0 \text{ für } \bar{x} \gg 1.$$

Ein iteratives Differenzenverfahren mit einer nach dem Experiment (Kap. 3) vorgegebenen Anfangskurve ergibt  $f(x)$  nach Abb. 4, Zahlenwerte sind in <sup>3)</sup> gegeben.

Man erhält also die Abhängigkeit der Überhitzung von der Wärmestromdichte an der Oberfläche zu

$$\vartheta_0 \equiv \vartheta(\bar{z}) = 2,0 \left(\frac{v a}{\alpha g}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\dot{Q}}{F\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

und den Wärmeübergang:

$$\frac{\dot{Q}}{F} \equiv \frac{\lambda}{\delta} \vartheta_0, \quad \delta = 2 d = \left(\frac{16 v a}{\vartheta_0 \alpha g}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (12)$$

In Abb. 2 ist für die entsprechenden Parameter von flüssigem Sauerstoff die Kurve  $\vartheta = \vartheta(z)$

eingezeichnet worden;  $\frac{\dot{Q}}{F}$  wurde näherungsweise aus der Sinkgeschwindigkeit der Oberfläche berechnet, ist also (siehe Abschnitt 4) zu groß eingesetzt worden.

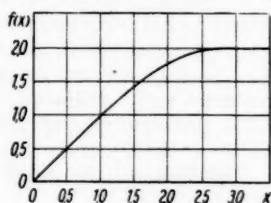


Abb. 4. Die Funktion  $f(x)$  (Fehler  $\lesssim 1\%$ )

<sup>3)</sup> E. Donth, Diplomarbeit an der Techn. Hochschule Dresden.

Die hier für den Wärmeübergang durchgeführte Berechnung beschreibt also in Anbetracht der Näherungen in befriedigender Übereinstimmung mit den Experimenten in Kap. 3 und 4 sowohl die Überhitzung im Innern als auch die Temperaturverteilung in der Grenzschicht für kleinere Überhitzungen. Das Auftreten größerer Überhitzungen in der Nähe des Tripelpunktes wird qualitativ erklärt, da dort die Zähigkeit der Flüssigkeit ansteigt und nach Gleichung (11) eine große Überhitzung hervorruft. Zur allgemeinen Überhitzung trägt hauptsächlich nur der in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilte Wärmestrom bei, lokale größere Wärmeströmungen (Wandleitung) in Oberflächennähe tragen wenig bei.

Begrenzt wird diese Form des Wärmeüberganges bei größeren Überhitzungen durch Trägheitswirkungen der Konvektionsströmung im Innern und das Auftreten von Blasen, bei nur geringer Blasenentwicklung aber bleibt der grundsätzliche Charakter noch erhalten.

Ich möchte abschließend den Herren Prof. Dr. L. Bewilogua und Dipl.-Phys. R. Knöner für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen meinen Dank aussprechen.

Dresden, Technische Hochschule, Professur für Physik tiefer Temperaturen.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1960.

## Group Transitions in Solid Luminophores

By T. I. Kakushadze

With 2 Figures

### Abstract

As a result of the strong interaction of electrons with the lattice, the transition of the electrons from the principal zone to the zone of conductivity of the semiconductor involves a large number of electrons. In this process the energy necessary for the intershell transition is compensated by re-arrangement of the other electrons of the group. Therefore the electron group transitions always occur isoenergetically and consequently non-radiatively. Nearly all complex processes known at present to occur in solid luminophores can be explained in the light of a group transition of this kind.

Houston<sup>1)</sup> succeeded in showing that in the "umklapp-process" the wave vector not of a single electron but of a large number of electrons changes by the quantity of the reverse lattice (contrary to the supposition of Paierls<sup>2)</sup>). Such group transitions, according to Houston, also occur without external electrical field, due to the strong interaction of the electrons with the lattice of the solid body. As a result of the transition involving a large number of electrons there may arise a large quantum necessary for the "umklapp" of an electron from one energy zone to the other.

In fig. 1a' the arrow  $aa'$  indicates the intershell transition (from the principal zone to the zone of conductivity) of the electron (with the transition energy  $\varepsilon_{aa'}$ ) and the arrow  $b'b$  the transition (with the transition energy  $\varepsilon_{b'b} = \varepsilon_{aa'}$ ) caused by the other electrons involved in the group transition. It is essential that group transitions  $l$  always occur isoenergetically and consequently non-radiatively. Fig. 1a shows the reverse transition. According to Houston, double transitions occur more often than single, triple, etc., transitions<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> W. V. Houston, *Physic. Rev.* **15**, 1255 (1939).

<sup>2)</sup> R. Paierls, *Ann. Physik* **12**, 154 (1932).

<sup>3)</sup> The attempts to employ the theory of the group (double) transitions of electrons to semiconductors yielded quite satisfactory results<sup>4-6)</sup>.

<sup>4)</sup> N. S. Akulov and T. I. Kakushadze, *Dokl. Akad. Nauk USSR* **77**, 593 (1951).

<sup>5)</sup> T. I. Kakushadze, *Transitional Metals and Alloys*. Tbilisi, 1957.

<sup>6)</sup> T. I. Kakushadze, *Proceedings of Joint Seminar of Metal Specialists and Metal Physicists of Tbilisi*, **118** (1957).

<sup>7)</sup> T. I. Kakushadze, *Ann. Physik* **7**, 3, 352 (1959).

<sup>8)</sup> T. I. Kakushadze, *Proceedings of the State Pedagogical Institute, Tbilisi*, **14**, 3 (1959).

With the help of fig. 1a it is possible to evaluate the number  $P_1$  of double non-radiative transitions per second (conductivity zone-principal zone); this number proves equal to

$$P_1 = \gamma N_1 m^2 N = G_1 m^2 N \quad (1)$$

where  $m$  is the number of holes in the upper part of the principal zone,  $N$  is the number of electrons in the conductivity shell,  $N_1$  is the number of electrons in

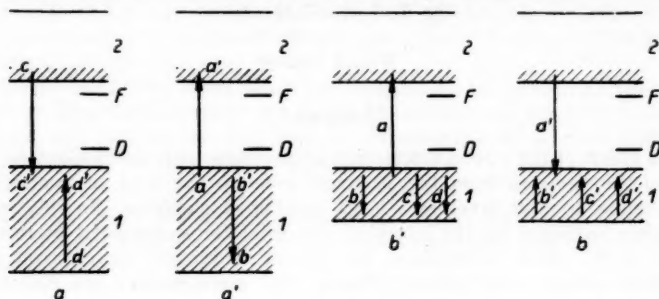


Fig. 1

the lower part of the principal zone (a quantity which does not depend on the temperature) and  $G_1$  and  $\gamma$  are the proportionality coefficients.

With the thermic excitation

$$N \sim m \sim H e^{-\frac{E_0}{2kT}} \quad (2)$$

where  $E_0$  is the width of the prohibited zone and  $H$  is the proportionality coefficient<sup>9)</sup>. Incidentally, eq. (2) can be used for evaluating the quantities  $m$  and  $N$  in estimating the group transition as well.

The time of the transition of the electron from the conductivity zone to the principal zone is, according to (1) and (2), equal to

$$\tau_{0A} = \frac{1}{G_1 m^2} = g e^{\frac{E_0}{kT}}, \quad (3)$$

where  $g$  is a new constant.

According to<sup>9)10)</sup> at the ambient temperature for different semiconductors

$$\tau_{0A} \sim 10^{-3} - 10^{-10} \text{ sec} \quad (4)$$

and according to (3) at 400 °K the transition time (4) (at  $E_0 \sim 2 \text{ eV}$ ) can prove

$$\tau_{0A} \sim 10^{-11} - 10^{-18} \text{ sec.} \quad (5)$$

The group transition in semiconductors with a narrow principal zone (fig. 1 b'b) must occur much more rarely as a result of the absence of the transitions of initial multiplicity (double, triple, etc.), i. e.,

$$\tau_{0B} \gg \tau_{0A}. \quad (6)$$

<sup>9)</sup> A. F. Ioffe, Physics of Semiconductors, Moscow-Leningrad, 1957.

<sup>10)</sup> N. Mott and R. Herny, Electronic Processes in Ion Crystals, Foreign Literature PH. 1950.

Here  $\tau_{0B}$  is the time of the group transition of the conductivity electron in a semiconductor with a narrow principal zone (fig. 1b). It is commonly known that the zonal scheme of the semiconductor contains  $F$  and  $D$  local levels (fig. 1), apart from the conductivity zone and the principal zone.

The transition to the  $F$  and  $D$  local levels are radiative. Their probability can be evaluated by the approximate formula

$$W \sim \frac{2\pi e^2 v^3 a}{\hbar c^3} \quad (7)$$

where  $v = \frac{E}{\hbar}$  ( $E$  is the energy of the transition)<sup>11)</sup>

$$a = a_0 \varepsilon. \quad (8)$$

Here  $a$  and  $a_0$  are the radii of the deep orbit of the introduced and original atom in a free state respectively, and  $\varepsilon$  is the dielectric constant. Assuming

$$E \sim \frac{e^2}{\varepsilon^2 a_0} \quad (9)$$

for crystal phosphorus with  $E_F \sim 0.02$ ,  $E_D \sim 2 e v$  and  $a_{0F} \sim a_{0D} \sim 0.5 A^0$  we have

$$\varepsilon_F \sim 38, \varepsilon_D \sim 3.8. \quad (10)$$

Eqs. (7), (8) and (9) yield

$$\tau_F = \frac{1}{W_F} \sim 10^{-2} \text{ sec}, \quad \tau_D = \frac{1}{W_D} \sim 10^{-6} \text{ sec}. \quad (11)$$

The comparison of eq. (4) and eq. (11) makes it possible to write the inequality

$$\tau_F \gg \tau_D \gg \tau_{0A} \quad (12)$$

or

$$\tau_F \gg \tau_{0A} \gtrsim \tau_D \quad (13)$$

and the comparison of eq. (11) and eq. (6) leads to the following inequality for any practically available high temperatures

$$\tau_{0B} \gg \tau_F \gg \tau_D \quad (14)$$

or

$$\tau_F \gg \tau_{0B} \gtrsim \tau_D. \quad (15)$$

The comparison of the results of the theory with experiment is quite encouraging.

The non-radiative character of the transition of the conductivity electron into the principal zone is shown in fig. 1a. The transition gives rise to a deep hole  $d$ . It is with the subsequent penetration of this hole to the vertex of the principal zone there occurs the exchange of the high energy of the transition for a large number of phonons. Fig. 2b represents the non-radiative transition of the conductivity electron to the  $F$  and  $D$  local levels under the condition

$$\tau_F \gg \tau_D \gg \tau_{0A}.$$

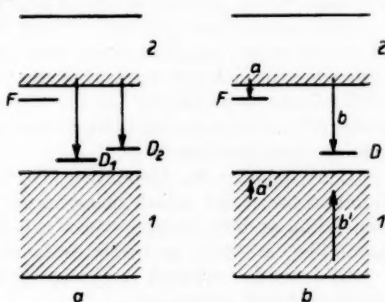


Fig. 2

<sup>11)</sup> L. Schiff, Quantum Mechanics, Moscow 1957.

From (5) it follows that the length  $\lambda$  of the free path of the electron is much less than the parameter of the lattice. This phenomenon, contradicting in principle the modern concepts of the mechanism of the electric conductivity of conductors and semiconductors is confirmed by experiment in full agreement with the group transition theory. In a number of semiconductors, especially in the ionic crystals, the length  $\lambda$  of the free path of the electron is considerably less than the parameter of the lattice.

According to (12), the preliminarily excited luminophore remains dark at the ambient temperature. Before the transition of the conductivity electron has occurred to the  $D$ -level of excitation, with the radiation of a photon, the transition to the principal zone of the electron occurs according to (12). As the temperature decreases the condition (12) according to (3) turns into the inequality

$$\tau_F \gg \tau_{0A} \sim \tau_D \quad (16)$$

i. e., the luminophore begins to glow. This phenomenon — the glowing of the luminophore at low temperatures while remaining dark at the ambient temperature — is actually observable and is known as "cold glowing". If the deep and shallow levels of the capture are taken into account, the group transition theory describes all details observed in "cold glowing". The Termination of the glowing is due to the probability of the thermic release of the electron from the  $D$ -local level.

The inequality (13) is the condition of phosphorus glowing at the ambient temperature. This condition is actually fulfilled. At ambient temperatures many luminophores yield rather bright luminescence.

As the temperature rises the condition (13) according to (3) turns into (12), the condition of the non-radiative transition of the conductivity electron. This phenomenon is actually observable and is known as the "extinguishing" of luminescence. The total extinguishing of some luminophores, especially ion crystals, occurs at  $\sim 400^\circ\text{K}$  in full agreement with eqs. (5) and (11).

The inequalities (14) and (15) are the conditions that at any temperatures there will occur, simultaneously with thermic radiation, rather intense luminescence due to the bombardment of the substance by hot ions and rapid electrons of the flame in which the body under investigation is placed. The superimposition of luminescence on thermal radiation gives rise to the well-known phenomenon candoluminescence.

Consequently the inequality (13) is the condition of the origin of candoluminescence, the usual phosphorus luminescence or the "cold glowing", depending at what temperatures this inequality fulfilled: at high (principally available), ambient or below ambient.

Of immense interest is the origin of temperature luminescence bands of multiactivator phosphorus.

Let

$$\tau_{D_1} \ll \tau_{D_2} \quad (17)$$

where  $\tau_{D_1}$  and  $\tau_{D_2}$  are the transition times to the  $D_1$  and  $D_2$  activators respectively (fig. 2a). At the temperatures at which according to (3) the inequality

$$\tau_{0A} \ll \tau_{D_1} \ll \tau_{D_2} \quad (18)$$

holds in the spectrum of luminescence of preliminarily excited double activator phosphorus both bands corresponding to the transition of electrons to the



$D_1$  and  $D_2$  levels will be lacking (fig. 2a). As the temperature decreases the inequality (18) passes into the following one

$$\tau_{D_1} \ll \tau_{0A} \ll \tau_{D_2} \quad (19)$$

according to which in the luminescence spectrum there should appear the band corresponding to the transition to the  $D_1$  level. As the temperature decreases further, under the condition

$$\tau_{D_1} \ll \tau_{D_2} \ll \tau_{0A} \quad (20)$$

there arises another band. The band with a deeper energy pit at the  $D$ -level will disappear earlier.

Let, in particular,  $T_1$  and  $T_2$  be the temperature of the thermic release of electrons from the  $D_1$  and  $D_2$  activators, and  $T'_1$  and  $T'_2$  the temperatures at which  $\tau_{0A}$  becomes of the order  $\tau_{D_1}$ , and  $\tau_{D_2}$ , respectively. Then the inequality

$$T_1 \ll T'_1 \ll T_2 \ll T'_2 \quad (21)$$

is the condition that bands will exist in the temperature intervals  $T_1 - T'_1$  and  $T_2 - T'_2$  respectively. It can readily be seen that there may be different combinations of the quantities  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T'_1$ ,  $T'_2$ , to which different states of luminophores should correspond. In particular, if

$$T'_{11} \ll T_1, \quad T'_2 \ll T_2 \quad (22)$$

no bands will be observed at all. This phenomenon — the emergence of luminescence bands with different temperature limits in the spectra of multi-activator luminophores — is actually observable in full agreement with the results of the group transition theory.

Tbilisi, Georgia (USSR), State Pedagogical Pushkin Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1960.

## **Zwischenmolekulare Energiewanderung und Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz**

Von A. Kowski

Mit 2 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Die vom Verfasser und Pheofilov und Sveshnikov erhaltenen experimentellen Ergebnisse der Konzentrationsdepolarisation für Anthracen und Fluorescein wurden mit der von Ore ergänzten Försterschen Theorie der Selbstdepolarisation für die früher bestimmten [Bojarski und Kowski, Ann. Physik 5, 31 (1959)] kritischen Konzentrationen verglichen. In beiden Fällen wurde eine gute Übereinstimmung des Experimentes mit der Theorie erreicht.

Der Nachweis der Energiewanderung durch die Konzentrationsdepolarisation ist nur in zähen oder festen Lösungsmitteln möglich. Die Theorie der zwischenmolekularen Energiewanderung durch Resonanz wurde zuerst von J. Perrin<sup>1)</sup> skizziert und weiter durch F. Perrin<sup>2)</sup> entwickelt. Da F. Perrin allerdings die Verschiedenheit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht berücksichtigte, erhielt er eine Energiewanderung bei wesentlich größeren zwischenmolekularen Abständen als sie nach den Beobachtungen an der Konzentrationsdepolarisation tatsächlich stattfindet.

In neuerer Zeit hat Th. Förster<sup>3)</sup> das Problem wieder aufgegriffen und erhielt für den Energieübergang durch Wechselwirkung infolge der Dispersionskräfte, daß die Übergangshäufigkeit der sechsten Potenz des Molekül- abstandes umgekehrt proportional ist. Förster definiert einen „kritischen Molekül- abstand“  $R_0$  der denjenigen kritischen Abstand zwischen zwei gleich- artigen fluoreszierenden Molekülen bestimmt, für welchen die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit gleich der Übertragungswahrscheinlichkeit der Anregungs- energie ist. Für Fluorescein in Wasser berechnete Förster  $R_0 = 50 \text{ \AA}$ , was der kritischen Konzentration  $C_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  entspricht. Dexter<sup>5)</sup> erweiterte die Förstersche Theorie auf Dipol-Quadrupol- und Quadrupol-Quadrupol-Übergänge.

In einer Lösung mit statistisch verteilten Molekülen ist der zwischenmolekulare Energieübergang durch das Verhältnis der vorliegenden Konzentration

<sup>1)</sup> J. Perrin, 2<sup>me</sup> conseil de chim: Solvay, Gauthier-Villars, Paris 1925.

<sup>2)</sup> F. Perrin, Ann. physique 17, 283 (1932).

<sup>3)</sup> Th. Förster, Ann. Physik 2, 55 (1948).

<sup>4)</sup> Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.

<sup>5)</sup> D. L. Dexter, J. chem. Physics 21, 831 (1953).

$C$  zu einer kritischen Konzentration

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N' R_0^3} \quad (1)$$

bestimmt. ( $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$  die Zahl der Moleküle im Millimol). Eine exakte Rechnung ergibt für polarisierte Einstrahlung und Beobachtung in gleicher oder entgegengesetzter Richtung einen Zusammenhang zwischen der relativen Fluoreszenzpolarisation  $P/P_0$  und dem Anteil  $\eta_1/\eta$  des Primärmoleküls an der Fluoreszenz folgende Beziehung:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{6 \eta_1/\eta}{5 + \eta_1/\eta} \quad (2)$$

Unterhalb der kritischen Konzentration  $C_0$  ist der Bruchteil der vom Primärmolekül ausgestrahlten Energie, gemittelt über alle vorkommenden Abstände gegeben durch<sup>3)</sup>

$$\frac{\eta_1}{\eta} = 1 - \frac{\gamma}{\sqrt{2}} \left[ \sin \gamma \sqrt{2} \operatorname{Ci} \gamma \sqrt{2} + \cos \gamma \sqrt{2} \left( \frac{\pi}{2} - \operatorname{Si} \gamma \sqrt{2} \right) \right], \quad (C \ll C_0) \quad (3)$$

Dabei bedeuten  $\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}} \cdot \frac{C}{C_0}$  das dimensionslose Konzentrationsmaß,  $\eta/\eta_0$  die relative Fluoreszenzausbeute, Si und Ci Integralsinus und Integralcosinus.

Bei Konzentrationen weit oberhalb der kritischen Konzentration  $C_0$  ist die Abwanderung vom Primärmolekül gegeben durch<sup>3)</sup>

$$\frac{\eta_1}{\eta} = 1 - \left( 1 + \frac{b}{\gamma} \right) e^{-\frac{b}{\gamma}}, \quad (C \gg C_0) \quad (4)$$

wobei  $b \sim 1,55$  eine dimensionslose Konstante ist. In der Nähe der kritischen Konzentration  $C_0$  versagen beide Gl. (3) und (4), wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich ist.

Kürzlich bemerkte A. Ore<sup>6)</sup>, daß (3) nicht vollständig befriedigend war sogar hinsichtlich der Energiewanderung zwischen selbst den nächsten Nachbarmolekülen. In (3) wurde die Tatsache übersehen, daß wenn auch das Molekül  $M_2$  der nächste Nachbar von  $M_1$  ist, die Wahrscheinlichkeit, daß  $M_1$  der nächste Nachbar von  $M_2$  ist, kleiner als eins wird. Durch Berücksichtigung dieses Umstandes erhielt A. Ore anstatt (3):

$$\frac{\eta_1}{\eta} = \int_0^\infty \{ \xi^2 (\xi^2 + \gamma^2) / [(\xi^2 + \gamma^2)^2 - \gamma^4 \exp(-11\xi/16)] \} \exp(-\xi) d\xi \quad (5)$$

Für sehr kleine Werte  $\gamma$  geht (5) in (3) über.

In der vorliegenden Arbeit beabsichtigen wir die von uns<sup>7)8)</sup> und die von Pheofilov und Sveshnikov<sup>9)</sup> erhaltenen Meßergebnisse über die Konzentrationsdepolarisation mit der Gl. (5) für die von uns<sup>10)</sup> bestimmten kritischen Abstände  $R_0$  zu vergleichen.

Bei Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung der Fluoreszenzmoleküle in einer isotropen und festen (oder zähen) Lösung und bei der vereinfachenden

<sup>6)</sup> A. Ore, J. chem. Physics **31**, 442 (1959).

<sup>7)</sup> A. Kowski, Bull. Acad. Polon. Sci., serie sci. math., astr. et phys. **6**, 533 (1958).

<sup>8)</sup> A. Kowski u. Z. Polański, Bull. Acad. Polon. Sci., serie sci. math., astr. et phys. **8**, 817 (1960).

<sup>9)</sup> P. P. Pheofilov u. B. Sveshnikov, J. exp. u. theoret. Phys. **10**, 1372 (1940).

<sup>10)</sup> C. Bojarski u. A. Kowski, Ann. Physik **5**, 31 (1959).

Annahme vollständiger Depolarisation beim ersten Schritt des Energieübergangs, wurde von uns<sup>11)</sup> folgende Formel für den Polarisationsgrad der Fluoreszenz, welcher einer kritischen Konzentration  $C_0$  entspricht, abgeleitet:

$$P = \frac{3 P_0}{6 - P_0} \quad (6)$$

wobei  $P_0$  den in der Lösung beobachteten Grundpolarisationsgrad der Fluoreszenz bedeutet. Für die kritische Konzentration (die dem Polarisationsgrad nach (6) entspricht) erhielten wir aus der Konzentrationsdepolarisationskurve für Anthracen und Fluorescein folgende Werte:

Anthracen in Plexiglas<sup>7)</sup>:  
 $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l } (R_0 = 32 \text{ \AA})$

Fluorescein in Glycerin<sup>9)</sup>:  
 $C_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l } (R_0 = 55 \text{ \AA})$

In der Abb. 1 wurden die experimentellen Ergebnisse von Pheofilov und Sveshnikov<sup>9)</sup> für Fluorescein in Glycerin für die bei Förster berechnete kritische Konzentration  $C_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  und für die von uns bestimmte kritische Konzentration  $C_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ , mit der Theorie der Konzentrationsdepolarisation, verglichen. Bemerkenswert ist hier die sehr gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der theoretischen Kurve nach (5), im Falle  $C_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ . Da die kritische Konzentration  $C_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  von Förster für Fluorescein in Wasser anstatt in Glycerin berechnet wurde, erhielt er einen etwas von unseren verschiedenen Konzentrationswert.

In der Abb. 2 wurden unsere<sup>7,8)</sup> experimentellen Meßergebnisse des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Anthracenkonzentration in Plexiglas mit dem theoretischen Ausdruck (5) für die kritische Konzentration  $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$  verglichen. In der Nähe der kritischen Konzentration wird

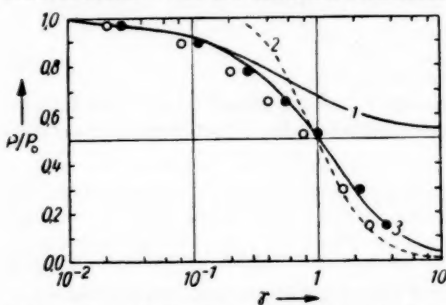


Abb. 1. Theoretischer Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\gamma$ . 1: nach Gln. (2) und (3), 2: nach Gln. (2) und (4), 3: nach Gln. (2) und (5), ○ — aus Messungen an Fluorescein berechnete Werte für  $C_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  (nach Förster<sup>9)</sup>), ● — aus Messungen an Fluorescein berechnete Werte für  $C_0 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

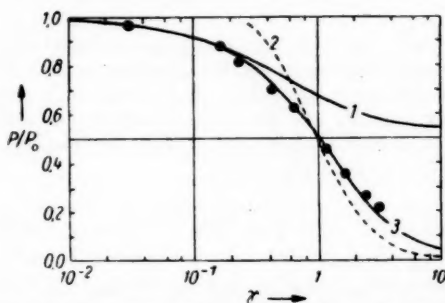


Abb. 2. Theoretischer Verlauf der Konzentrationsdepolarisation in Abhängigkeit von  $\gamma$ . 1: nach Gln. (2) und (3), 2: nach Gln. (2) und (4), 3: nach Gln. (2) und (5), ● — aus Messungen an Anthracen berechnete Werte für  $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Anthracenkonzentration in Plexiglas mit dem theoretischen Ausdruck (5) für die kritische Konzentration  $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$  verglichen. In der Nähe der kritischen Konzentration wird

<sup>11)</sup> Es wäre gut, wenn man von der Annahme gleicher Molekülabstände freikommen könnte, was allerdings äußerst schwierig erscheint.

auch in diesem Falle eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreicht.

Die durch die Gln. (2) und (5) beschriebene Konzentrationsabhängigkeit der Depolarisation, sowie auch das Verfahren zur Bestimmung der kritischen Konzentration  $C_0$  sind somit bestätigt.

Gdańsk (Polen), Technische Hochschule, I. Physikalisches Institut und Pädagogische Hochschule, Physikalisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1960.

**Berichtigung zur Arbeit:  
„Modified Flammersfeld Range Energy Relation  
for Electrons“**

*Ann. Physik (7) 7, 220 (1961)*

*By S. P. Khare and Y. P. Varshni*

- Page 220, line 2 after eq. (1): "have" instead of "habe"  
line 2 after eq. (1): "references" instead of "refercences"
- Page 221, line 1 after eq. (6):  $k$  instead of  $K$   
line 5 after eq. (6): (6) instead of <sup>6)</sup>
- Page 222, Table I, line 10 from top, column 1: 0.058 instead of 0.58  
Table I, line 10 from bottom, column 7:  $Y_1$  instead of  $Y_2$   
Table I, line 9 from bottom, column 3: 12.03 instead of 10.6  
column 4: -0.2 instead of 11.7  
Reference 13, line 6: „instead“ instead of "instred"
- Page 223, Table I, line 14 from top, column 4: 1.94 instead of .194  
Table I, line 15 from top, column 5: -3.0 instead of +3-0

Allahabad (India): J. K. Institute of Applied Physics and Department of Physics, Allahabad University.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1961.

---

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. G. Richter, Zeuthen-Miersdorf, Platanenallee 6; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4. Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18B, Fernruf: 27 681, 27 682. ZLN 5066

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 107/61

## Beobachtungsobjekte für Liebhaberastronomen

von Dr. PAUL AHNERT

Sternwarte Sonneberg in Thüringen

104 Seiten mit Hilfstafeln, Sternkarten und 19 Abbildungen im Text. 1961.

8°. Kartoniert DM 3,—

Die vorliegende Sammlung von Beobachtungsobjekten ist für die Benutzung neben dem „Kalender für Sternfreunde“ gedacht. Nach einem einführenden Aufsatz über das Fernrohr des Liebhaberastronomen, in dem ein Überblick über Bauart und Leistung gegeben wird, folgen alle jährlich in gleicher Form erforderlichen Angaben. Einige weitere Tafeln für fortgeschrittene Beobachter und den Astronomieunterricht sind aufgenommen. Außerdem enthält das Buch die Sternkarten, die früher im Kalender erschienen, ergänzt durch die Karte der bei uns unsichtbaren Sterne zwischen Südpol und  $-40^\circ$  Deklination. Eine Übersichtskarte für den Mond und ein Nomogramm für Gestirns Höhen bilden den Abschluß.

## Bruno H. Bürgel zum Gedenken

Herausgegeben im Auftrag des Bruno-H.-Bürgel-Arbeitskreises im Deutschen

Kulturbund, Kreis Potsdam, von L. Wörner, P. Nell †, J. Deutsch  
und W. Tripmacker

3. Auflage.

88 Seiten mit 1 Bildnis, 8 Tafeln und 2 Textzeichnungen. 1961. kl. 8°.

Leinen DM 3,60

Wer war Bruno H. Bürgel, was bedeutet er uns? Eine Antwort gibt dieses Buch mit seinen Beiträgen und Werkproben. Freunde und Verehrer rufen die Erinnerung wach und errichten uns dies Bild eines vorbildlichen, aufrechten, der Zukunft zugewandten Humanisten.

Vom Hilfsarbeiter steigt Bürgel auf zum Schriftsteller, den unzähligen Tausenden den Weg zum Wissen um die Naturkräfte und zu einer lichten Zukunft weist. Wie er unbeirrt und zäh, dem gesellschaftlichen Fortschritt zugewandt, der Verwirklichung seiner Lebensaufgabe zustrebt, das verdient unsere Hochachtung; wegen seiner Güte, seines tiefen Verständnisses für menschliche Nöte verehren wir ihn; und seine sprachlich überzeugende, eindringliche Darstellungsart, ganz auf die Bildung des Lesers, des einfachen Menschen gerichtet, ist und bleibt beispielhaft für populärwissenschaftliche Gestaltung. So möchte im Sinne Bürgels diese Schrift zur Beschäftigung mit der Wissenschaft, zur Aneignung eines wissenschaftlichen Weltbildes anregen.

## Grundtatsachen der sphärischen Astronomie

Von Prof. Dr. JULIUS DICK

Wissenschaftlicher Leiter der Sternwarte Berlin-Babelsberg

IV, 103 Seiten mit 48 Abbildungen im Text. 1956. 8°.

Broschiert DM 5.—, Halbleinen DM 6.—

Mit diesem Buch gibt der Verfasser eine leichtfaßliche Ersteinführung in die Grundtatsachen der sphärischen Astronomie und, darin einbegriffen, in die Reduktion astronomischer Beobachtungen. Stoffauswahl wie Darstellungsform sind darauf ausgerichtet, für die Himmelskunde Interessierte anzusprechen, sie durch die Schärfe der Definitionen sowie die zwingende Logik der Deduktionen der klassischen Astronomie zu fesseln und so zu späterem Studium tiefergehender Werke anzuregen.

Dem Charakter des Büchleins entsprechend sind die oft in der sphärischen Astronomie üblichen Formelableitungen unter Heranziehung von Differentialausdrücken und Koordinatenumformungen vermieden. Es wird nur die Kenntnis trigonometrischer Funktionen vorausgesetzt, und die erforderlichen Ableitungen werden allein mit den Mitteln der Sphärik getätigt.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH/VERLAG/LEIPZIG



## Quantentheorie des Atoms

Von Prof. Dr. A. RUBINOWICZ, Warschau

Übersetzung nach der 2. polnischen Auflage des Werkes „Kwantowa Teoria Atomu“. VII, 486 Seiten mit 38 Figuren im Text. 1959. gr. 8°.

Broschiert DM 29,80, Leinen DM 31,80

Dieses Lehrbuch ist aus den langjährigen Vorlesungen des Verfassers hervorgegangen. Im ersten Teil des Buches wird die Entwicklung der älteren Quantentheorie dargestellt. Es soll damit dem Leser vor Augen geführt werden, wie zwangsläufig und wie reich an Momenten voll dramatischer Spannung die Entwicklungsgeschichte der Quantentheorie gewesen ist.

## Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe

Von Dr. FRANZ HALLA, Brüssel

Em. Prof. an der Technischen Hochschule Wien

Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Association pour les Études Texturales, Brüssel

3., völlig umgearbeitete Auflage

XVI, 737 Seiten mit 365 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. 1957. gr. 8°.

Broschiert DM 50,—, Leinen DM 52,—

Angewandte Chemie: Das Buch von Halla, das in erster Auflage 1939 erschien, ist nunmehr stark verändert und erweitert neu herausgekommen. Man könnte das Werk auch als Lehrbuch der Metallkunde unter besonderer Berücksichtigung der Strukturlehre bezeichnen. Das Werk stellt eine bewundernswerte Leistung des Verfassers dar, der aus zahlreichen Einzelveröffentlichungen ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial zusammengetragen hat. Das Buch bildet ein wertvolles Bindeglied zwischen voneinander weit entfernten Arbeitsgebieten der Physik, Chemie, Metallkunde und der Technik. Es kommt daher für einen großen Interessentenkreis in Frage und wird als Lehr- und Nachschlagewerk mit Nutzen verwendet werden.

G. Wassermann

## Größengleichungen, Einheiten und Dimensionen

Von Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. JULIUS WALLOT

Karlsruhe, Technische Hochschule

2., verbesserte Auflage

XII, 220 Seiten. 1957. gr. 8°. Broschiert DM 14,70, Leinen DM 16,35

Zeitschrift für Naturforschung: Das Buch ist nicht nur ein sicherer, sondern auch ein angenehmer Wegweiser durch das behandelte, oft als trocken verschrieene Gebiet, denn es ist überaus anregend und ohne Aufwand an mathematischen Methoden geschrieben. Es beendet zudem in überzeugender Weise den Meinungsstreit über so viele Fragen, daß es aller Wahrscheinlichkeit nach auf lange Zeit hinaus das grundlegende Werk auf seinem Gebiet sein wird.

Johannes Fischer (Karlsruhe)

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG